N° d'ordre 27

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

par

Raymond-Emile RUSCH

Ingénieur-Chimiste E. S. C. M.

PREMIÈRE THÈSE

Sur les additions nucléophiles au trifluorchloréthène

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 31 Mai 1957
devant la Commission d'Examen

MM. DUFFIEUX Président

JACQUEMAIN, PERROT } Examinateurs

N° d'ordre 27

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

par

Raymond-Emile RUSCH

Ingénieur-Chimiste E. S. C. M.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PREMIÈRE THÈSE

Sur les additions nucléophiles au trifluorchloréthène

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 31 Mai 1957
devant la Commission d'Examen

MM. DUFFIEUX Président

JACQUEMAIN, PERROT } Examinateurs

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE BESANCON

Doyen honoraire

M.L. GLANGEAUD

Professeurs honoraires

MM. JOANNIS
TOURNEUX
TRILLAT
VUILLEMIN

Maître de conférences honoraire

M. GRANIER

Doyen

M. CHATELET	O.A.	Professeur de Calcul différentiel et intégr

Assesseur

M. MESNAGE	O.I.	Professeur de Chronométrie

Professeurs

MM. BAILLAUD	L.H. - O.I.	Astronomie
DREYFUSS	O.A.	Géologie & Minéralogie
DUFFIEUX	O.I. - M.A.	Physique
JACQUEMAIN	L.H.- O.I. - C.G.	Chimie appliquée
JULLIEN	O.L.H. - C.G. - M.M. - O.I.	Zoologie
PERROT	O.I.	Chimie générale
THIRY		Mécanique Rationnelle
TRONCHET	O.I.	Botanique

Professeurs sans chaire

MM. CROISOT		Mathématiques
QUANTIN	O.A.	Botanique
THEOBALD	L.H. - O.A.	Géologie

Maîtres de conférences

MM. CHALEAT	Chronométrie
UEBERSFELD	Physique
Mlle du MARACHE	Physique

Secrétaire

M. ROUQUAIROL

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Jean LICHTENBERGER

Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de MULHOUSE

A MES PARENTS

A MA FEMME

Le présent travail a été effectué de 1955 à 1957 au Laboratoire de Chimie Organique Générale de l'Ecole Supérieure de Chimie de MULHOUSE.

Je ne saurais l'aborder sans témoigner à mon Maître, Monsieur le Professeur J. LICHTENBERGER, ma respectueuse et profonde reconnaissance pour l'intérêt constant et la sollicitude avec lesquels il a suivi mes recherches et pour les conseils qu'il n'a cessé de me donner.

Ce travail a pu être fait grâce à l'appui matériel de la Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'UGINE. Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à la Direction Générale de la Société et au Service Général des Recherches. Je remercie tout particulièrement Monsieur Ch. LONG pour le bienveillant intérêt qu'il m'a constamment témoigné.

Je remercie également mes anciens Professeurs pour leur précieux enseignement dont j'ai été heureux de pouvoir bénéficier.

Que MM. DUFFIEUX, JACQUEMAIN et PERROT, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de BESANCON, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail, trouvent ici l'expression de toute ma gratitude.

o

o o

INTRODUCTION

Il est classique en Chimie Organique, de partager les réactions en deux grandes catégories :

- Les réactions du type radical où interviennent des atomes ou des radicaux porteurs d'un électron non apparié;

- Les réactions du type cryptoïonique, où interviennent sinon des ions comparables aux ions de la chimie minérale, mais tout au moins des centres enrichis ou appauvris en électrons et agissant les uns sur les autres de façon analogue à ceux-ci.

Toutes les réactions de ce dernier type ont un point commun; des électrons s'éloignent de certains atomes pour se rapprocher d'autres et sont par conséquent comparables aux réactions d'oxydo-réduction au sens strict du terme, dans lesquelles il se produit un échange d'électrons entre les ions. Pour qu'une réaction d'oxydo-réduction se fasse, il faut, et ceci a été reconnu depuis longtemps, que les deux entités réagissantes aient, l'une une électronégativité suffisamment faible et l'autre une électronégativité suffisamment élevée. LAPWORTH (1) a étendu ce fait à un grand nombre de réactions organiques en indiquant que la condition nécessaire pour qu'il y ait réaction, est que l'une des entités présente un excès d'électrons et l'autre un défaut d'électrons et que la différence des électronégativités des deux entités soit suffisamment élevée.

En se restreignant aux réactions cryptoïoniques, qui seules ici seront envisagées, on en est venu à classer les réactifs chimiques en deux catégories:

1) Ceux qui ont tendance à relâcher totalement ou partiellement leurs électrons. Ce sont les substances anionoïdes ou nucléophiles.

2) Ceux qui ont tendance à fixer ou à attirer les électrons. Ce sont les substances cationoïdes ou électrophiles.

Dans la molécule elle-même, on distingue des centres électrophiles et nucléophiles en fonction de leur tendance à relâcher ou à attirer des électrons. En général, l'un de ces centres est prépondérant et c'est par lui que la réaction est initiée. Ces tendances n'ont jamais été exprimées quantitativement, mais un certain nombre de règles empiriques permettent de déterminer si un centre est plus électrophile qu'un autre est nucléophile.

Les réactions cryptoïoniques organiques sont divisées en deux classes, la distinction se faisant en fonction de l'agent attaquant. Si la réaction est initiée par un agent attracteur d'électrons, elle est dite électrophile; dans le cas contraire, elle est dite nucléophile.

Une réaction électrophile se fait par l'attaque d'un centre à forte densité électronique par un agent électrophile avec formation intermédiaire d'un complexe de charge positive. Le produit final isolable, se fera par la perte d'un proton (réaction de substitution) ou addition d'un anion (réaction d'addition). Il peut se faire intermédiairement un réarrangement de l'ion carbonium.

Inversement, une réaction nucléophile se fait par l'attaque d'un centre à faible densité électronique par un agent nucléophile avec formation intermédiaire d'un complexe chargé négativement. Le produit final, isolable, se fera par la perte d'un anion (substitution), ou fixation d'un proton (addition).

Examinons les réactions nucléophiles.

1) Substitution nucléophile

Ces réactions sont de la forme générale :

$$\bar{A} + B - C \longrightarrow A - B + \bar{C}$$

où A est un réactif nucléophile possédant un doublet électronique libre. A se combine à B de BC, puis il y a élimination de C qui emporte un doublet électronique.

Dans cette réaction à l'état initial, A ou C peuvent être porteurs ou non de charges électriques. On a donc différentes possibilités :

a) A et C sont neutres

Exemple : $R_3\bar{N} + CH_3\text{-}I \longrightarrow (R_3N\text{-}CH_3)^+I^-$

b) A est un anion, C est neutre

Exemple : $HO^- + CH_3I \longrightarrow CH_3OH + I^-$

c) A est neutre, C est un cation

Exemple : $R'_3\bar{N} + (R_3S)^+ \longrightarrow (R'_3N\text{-}R)^+ + SR_2$

d) A est un anion, C est un cation

Exemple : $HO^- + CH_3\text{-}S^+\text{=}(CH_3)_2 \longrightarrow HO\text{-}CH_3 + S\,(CH_3)_2$

ou $(R_4N)^+Br^- \longrightarrow RBr + R_3N$

2) Addition nucléophile

Alors que dans le cas de la substitution aucune ambiguité n'existe entre une réaction nucléophile et une réaction électrophile, l'agent attaquant étant bien défini, il n'en est pas de même dans le cas de l'addition.

La réaction est de la forme :

$$A\text{-}B + X::Y \longrightarrow A\text{-}X\text{-}Y\text{-}B$$

On supposait d'abord que l'addition de A-B à XY était un phénomène d'addition simultanée des deux atomes A et B. Mais il a été montré par Mc KENZIE & NORISH (2) (3) (4) que nous sommes en présence d'un mécanisme s'effectuant en deux stades et que la réaction supposait des intermédiaires ioniques. Il s'agissait donc de savoir si A se reliait à X par les électrons venant de AB et laissait B se relier à Y par ceux de XY, ou s'il se faisait l'effet inverse. Il fallait déterminer en outre si AB s'additionne parce qu'il est nucléophile et que la réaction s'amorce par la combinaison des électrons de AB avec un noyau de XY ou parce qu'il est électrophile et qu'un noyau de AB attaque les électrons de XY. Ces deux modes peuvent être schématisés de la façon suivante :

$$\begin{cases} AB \longrightarrow A^- + B^+ \\ A^- + X = Y \longrightarrow A\text{-}X\text{-}Y^- \\ A\text{-}X\text{-}Y^- + B^+ \longrightarrow A\text{-}X\text{-}Y\text{-}B \end{cases}$$

$$\begin{cases} A\text{-}B \longrightarrow A^- + B^+ \\ B^+ + X = Y \longrightarrow X^+ \text{-}Y\text{-}B \\ X^+\text{-}Y\text{-}B + A^- \longrightarrow A\text{-}X\text{-}Y\text{-}B \end{cases}$$

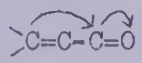
Ces questions ont été résolues dans quelques cas précis et par analogie dans les autres cas. C'est ainsi qu'il a été montré que les dérivés alcéniques (=C=C=) additionnent les acides halogénés, l'eau, les halogènes, l'acide sulfurique, le chlorure de nitrosyle, HOCl et N_2O_4 par un mécanisme électrophile, c'est-à-dire par attaque de la double liaison par un cation (5). Les doubles liaisons carbone-carbone apparaissent donc comme étant à prédominance nucléophile car elles fixent les agents électrophiles. Ceux-ci s'additionnent sans doute en fixant par leur proton la paire d'électrons de la double liaison.

Inversement il a été montré que les réactions d'addition au groupe carbonyle des aldéhydes et des cétones se faisaient par une attaque nucléophile. La formation de cyanohydrines par action de HCN sur un aldéhyde nécessite la présence de catalyseurs basiques et par conséquent l'agent actif doit être l'ion cyanure. Les réactions avec le bisulfite, l'ammoniac, la phénylhydrazine et l'hydroxylamine se font par le même mécanisme.

Des constatations analogues ont été faites pour les groupes =C=N- et -C≡N.

On constate donc que certaines doubles liaisons se comportent en nucléophiles et d'autres en électrophiles. On en donne l'explication suivante : dans une double liaison Carbone-Carbone ($>C=C<$), les carbones participant à la double liaison sont largement recouverts par la double couche des électrons π et par conséquent inaptes à subir l'attaque d'un agent nucléophile qui présente lui-même une forte densité électronique. Le carbone de la liaison carbonyle ($>C=O$) par contre voit ses électrons, y compris ceux qui constituent la paire π fortement déplacés vers l'oxygène. Le carbone n'est alors plus que faiblement protégé par eux et présente même un défaut d'électrons. Il prend donc des propriétés électrophiles par sa tendance à regagner sa densité électronique primitive, et est donc apte à subir l'attaque d'un agent nucléophile.

Si l'on a la conjugaison $>C=C-C=O$, la double liaison Carbone-Carbone prend aussi des propriétés électrophiles qui s'ajoutent ou remplacent ses propriétés nucléophiles normales. En effet, toutes les couches d'électrons π conjugués se déplacent vers le groupe carbonyle sous l'effet de la forte attraction effectuée par l'oxygène. Il se créera donc un carbone $\delta+$ particulièrement exposé à l'extrémité de la double liaison qui agit alors de la même façon que le ferait le carbone relié à l'oxygène. Ceci se schématise de la façon suivante :

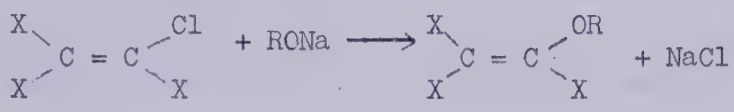


Il suffit donc de fixer sur l'un des participants d'une double liaison Carbone-Carbone un substituant qui influe sur la répartition et la polarisation des électrons π de cette double liaison de manière à ce qu'ils soient attirés vers lui, pour que cette double liaison manifeste un caractère électrophile, alors qu'en général elle manifeste un caractère nucléophile. Cela se remarque particulièrement avec des oléfines qui portent un reste nitrile, nitro ou sulfone. Dans ce cas la densité électronique sur le carbone β est réduite par l'attraction des électrons superficiels par le substituant et par la polarisation des électrons vers le carbone α. Ceci se schématise de la façon suivante :

Ces oléfines réagissent avec des agents nucléophiles qui attaquent le Carbone β. Il en est de même pour les cétones, les esters et les acides non saturés en α-β. Des cas classiques d'additions nucléophiles sont la cyanoéthylation et les condensations du type Michael.

On peut aussi diminuer la densité électronique sur les carbones d'une double liaison en fixant sur ceux-ci des halogènes qui par leur effet inductif rendent un tel dérivé particulièrement apte à une réaction nucléophile. La réactivité sera d'autant plus marquée que l'accumulation d'halogènes sera plus importante au voisinage de la double liaison. Ce seront plus particulièrement les oléfines halogénées non symétriques qui présenteront l'activité la plus marquée grâce à la polarisation permanente de la double liaison. Un facteur s'exerçant en sens contraire est l'effet stérique provoqué par cette accumulation d'halogènes. Cet effet décroît si le poids atomique de l'halogène fixé décroît.

C'est ainsi que le chlorure de vinyle, le trifluorchloréthène et le tétrachloréthène réagissent avec les alcoolates dans une réaction de substitution nucléophile typique :



Si un ou plusieurs atomes de chlore sont remplacés par des atomes de fluor, la réaction est grandement facilitée. C'est ainsi que le monofluortrichloréthène réagit à la température ordinaire assez rapidement avec les alcoolates pour fournir un éther vinylique.

$$CCl_2{=}CClF + NaOC_2H_5 \longrightarrow CCl_2 = CFOC_2H_5 + NaCl$$

Cette réaction est aussi une réaction typiquement nucléophile.

En passant aux dérivés alcéniques polyfluorés, il ne se fait plus de substitution mais une addition. C'est ainsi que D.E. HANFORD & G.W.RIGBY (6) préparent des éthers saturés à partir d'alcoolates et d'alcènes du type $CF_2 = CFX$ où X est un atome de fluor, de chlore ou d'hydrogène. Ils obtiennent des produits du type $RO\text{-}CF_2\text{-}CFX\text{-}H$ selon la réaction :

$$R\text{-}O\text{-}H + CF_2 = CFX \xrightarrow[RONa]{} RO\text{-}CF_2\text{-}CFXH$$

Par analogie avec les substitutions du même genre et se basant sur le fait que la réaction ne s'effectue qu'en présence de catalyseurs alcalins (alcoolates), on admet que ces additions sont aussi du type nucléophile. On a donc la suite de réactions :

$$RO^- + CF_2 = CFCl \longrightarrow RO\text{-}CF_2\text{-}\bar{C}FCl$$

$$RO\text{-}CF_2\text{-}\bar{C}FCl + ROH \longrightarrow RO\text{-}CF_2\text{-}CFClH + RO^-$$

Parmi ces alcènes fluorés, $CF_2{=}CF_2$ et $CF_2 = CFCl$ ont pris une place prépondérante.

On peut se demander pourquoi le même agent agissant sur le tétrachloréthène et sur le trifluorchloréthène donne dans le premier cas une substitution nucléophile et dans le deuxième cas une addition nucléophile. On peut certainement voir ici un effet d'encombrement stérique, l'addition se faisant d'autant mieux que l'alcène est plus fluoré et la substitution ayant tendance à apparaître lorsqu'un nombre suffisant de F est remplacé par des Cl.

Ce sont les additions nucléophiles au trifluorchloréthène qui ont retenu plus particulièrement notre attention, car si le principe de la réaction est bien connu à présent, peu de travaux ont été consacrés à la préparation d'éthers fluorés à partir de produits hydroxylés de la série aromatique ou naphtalénique.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposés d'étendre la réaction d'addition des phénols et des naphtols diversement substitués, au trifluorchloréthène. Ceci fera, après un rappel succint sur les propriétés du trifluorchloréthène, l'objet du premier chapitre.

Le chapitre II est consacré à la chloruration des trifluorchloréthoxyméthylbenzènes en vue de l'obtention des trifluorchloréthoxymonochlorométhylbenzènes.

Les chapitres III et IV traitent de quelques réactions de transformations effectuées sur les groupements carbonyle des trifluorchloréthoxybenzaldéhydes et trifluorchloréthoxyacétophénones.

Dans le chapitre V, nous avons étudié les facteurs qui influent sur le déroulement de la réaction d'addition du phénol au trifluorchloréthène et nous avons essayé de donner une explication basée sur les théories électroniques, des différences de vitesse enregistrées lors de l'addition des phénols diversement substitués.

°

° °

GENERALITES

A) Description du trifluorchloréthylène et rappel des principales réactions effectuées sur ce produit.

I - PREPARATION DU TRIFLUORCHLORETHENE -

Le trifluorchloréthène est maintenant un produit industriel; il se fabrique par deux méthodes principales :

1) Déchloruration du trifluortrichloréthane par le zinc

Le schéma de la réaction est :

$$CF_2Cl\text{-}CFCl_2 + Zn \longrightarrow ZnCl_2 + CF_2 = CFCl$$

Cette réaction a été décrite par LOCKE-BRODE & HENNE, par BOOTH & BUCHERFIELD (respectivement 7 et 8), par W.T. MILLER (9) et brevetée par la KINETICS (10).

La réaction est effectuée dans l'alcool anhydre à pression ordinaire.

BALMORE (11) décrit la réaction au stade pilote et utilise un excès de zinc de 40 %. Les rendements varient entre 79 et 92 %, selon les soins apportés à la préparation.

2) Déhydrochloruration du trifluordichloréthane

Le schéma de la réaction est :

$$CF_2H\text{-}CCl_2F \longrightarrow HCl + CF_2 = CFCl$$

Le trifluordichloréthane passe dans un tube vide en inox ou en verre, chauffé à 545°. Le taux de transformation est de 27 % et le rendement de 77 %.

Ce procédé peu employé pour la préparation de trifluorchloréthène, a été décrit par HUSKINS & TARRANT (12).

II - STABILISATION -

Le trifluorchloréthène est un produit peu stable, dont la polymérisation peut devenir explosive.

On peut le stabiliser en éliminant par distillation l'oxygène qui catalyse cette polymérisation.

Les thiols, à la dose de 0,1 à 1 % sont de très bons stabilisateurs. On utilise principalement le n butylmercaptan et l'octylmercaptan. Même l'acide sulfhydrique peut protéger les alcènes fluorés contre la polymérisation mais son activité se réduit à quelques jours.

Les amines, particulièrement les amines tertiaires aliphatiques (tributylamine), sont aussi de très bons stabilisateurs.

Certains hydrocarbures non saturés (dipentène en mélange avec le terpinolène) et en général tous les produits auto-oxydables peuvent être utilisés.

III - PROPRIETES PHYSIQUES -

A température et pression ordinaires, le trifluorchloréthène est un gaz incolore et inodore. Il n'est pas particulièrement toxique.

Ses propriétés physiques (13) (14) (15) sont :

F : -157°5
Eb: - 26°2, -27°9, - 26°8
Température critique : 107°
Densité critique : 0,55
Pression critique : 39 at
Densités à l'état liquide : 1,57 à -60°
1,51 à -40°
Toxicité à dose léthale : 4 000 ppm (16)

IV - PROPRIETES CHIMIQUES -

Pratiquement les seules réactions effectuées sur le trifluorchloréthène ont trait à la double liaison. On trouve dans la littérature plus de 200 références qui traitent de réactions effectuées sur le trifluorchloéthène. Nous nous bornerons à donner un très bref aperçu de ces réactions, sauf pour les additions de dérivés hydroxylés ou sulfhydriques que nous examinerons plus en détail.

1) Halogénation

Le fluor est additionné au $CF_2 = CFCl$ à l'aide de SbF_5 par BENNING (17) et le chlore par J.R. LACHER (18) en phase gazeuse sur charbon actif imprégné de $SbCl_3$.

Le chlorure et le bromure d'iode s'additionnent en fournissant CF_2Cl-$CFClI$ et CF_2Br-$CFClI$ (19).

2) Hydrohalogénation

Selon PARK SHARRAH et LACHER (20), l'acide bromhydrique s'additionne en présence de catalyseurs pour fournir CF_2Br-$CHFCl$.

3) Addition de RX

La réaction est la suivante :

$$RX + CF_2 = CFCl \longrightarrow R\text{-}CClF\text{-}CF_2X$$

La première de ces réactions a été effectuée par HAZELDINE (21), qui sous l'action des UV additionne CF_3I.

BARR & GIBSON (22) effectuant des réactions du type Prins, catalysées par $AlCl_3$, obtiennent avec de faibles rendements les produits d'addition attendus, mais il se fait aussi sous l'action de $AlCl_3$ des disproportionnisations avec remplacement des atomes de fluor par des atomes de chlore. Ces réactions peuvent se faire avec CCl_4, $(CH_3)_2$ CHCl, $CHCl_3$.

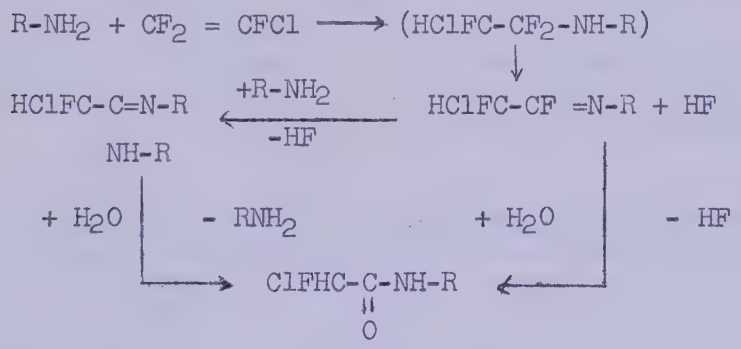
4) Addition des amines

Un brevet de la Société DU PONT de NEMOURS (23) signale que l'on obtient des acétamides fluorés en faisant agir des amines primaires ou secondaires sur les polyfluroalcènes en présence de borax.

Avec l'ammoniac selon RIGBY (24), il se forme en présence d'acétate cuprique comme catalyseur, une triazine de la forme $(CHFCl\text{-}CN)_3$.

RAPP, PRUET, BARR, BOHMER, GIBSON & LAFFERTY (25) publient un article de fond sur la réaction entre les amines primaires ou secondaires et CF_2= CFCl. Ils proposent aussi un mécanisme réactionnel qui explique la formation des différents produits isolés au cours de la réaction. D'après ces auteurs, le produit d'addition de l'amine et du trifluorchloréthène ne se fait qu'intermédiairement et est instable.

Le schéma réactionnel proposé par ces auteurs est le suivant :



Les amines primaires aromatiques réagissent de la même manière, mais la réaction est plus lente et l'on s'arrête en général au stade amidine.

Avec les amines secondaires, on peut isoler le produit d'addition, c'est-à-dire que l'on obtient une amine tertiaire de structure

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N\text{-}CF_2\text{-}CFClH$$

Ces amines, bien qu'isolables, sont peu stables et peuvent réagir avec l'eau l'alcool et les amines.

5) Addition des Alcènes

C_2F_3Cl peut se dimériser et former l'hexafluorodichlorobutane. La réaction s'effectue à 200° sous pression, en présence ou non de peroxydes (26) (27) (28).

L'addition du nitrile acrylique peut aussi se faire ainsi qu'un grand nombre d'autres produits alcéniques (29) (30).

6) Addition des alcools, des phénols et des thiols

Ces produits, en présence de catalyseurs alcalins fournissent avec le trifluorochloréthène des éthers de la forme :

$R\text{-}O\text{-}CF_2\text{-}CFClH$ et $R\text{-}S\text{-}CF_2\text{-}CFClH$

Nous étudierons cette réaction en détail dans le paragraphe traitant de la formation des éthers trifluorchloréthylés.

B) Historique de la préparation des éthers fluorés

C'est SWARTS, qui vers 1900, prépara le premier des éthers fluorés en faisant réagir des alcools sur des polyfluoroalcanes en présence d'agents alcalins. Cette méthode a été reprise en 1940 par GOWLANDS, et en 1947 par MC BEE & BOLT. Il s'agit donc ici d'une réaction de substitution, un atome d'halogène étant remplacé par un reste -O-R.

C'est en 1946 qu'apparaît une nouvelle méthode de préparation de ces éthers, basée sur le processus additionnel d'un alcool, d'un phénol ou d'un thiol à un alcène porteur d'atomes de fluor. Parmi ces alcènes fluorés, C_2F_4 et CF_2= CFCl ont pris une place prépondérante. Cette méthode a été brevetée par la Société DU PONT DE NEMOURS (6). La réaction est effectuée avec divers alcools, le phénol, le cyclohexanol, la cellulose et un alcool polyvinylique. Le catalyseur utilisé est en général le sodium et la température de réaction voisine de 50°. Avec le glycol, il a été possible d'obtenir le mono et le diéther. La structure de ces éthers est indiquée comme étant de la forme RO-CF_2-CFXH, où X est un atome de fluor si l'alcène engagé est C_2F_4 et un atome de chlore si l'alcène engagé est CF_2 = CFCl.

En 1948, MILLER, FARGER & GRISVOLD (31) signalent qu'ils ont effectué la même réaction et ceci indépendamment des travaux de la DU PONT. Ils décrivent les éthers obtenus à partir du méthanol et de C_2F_4, de $C_2F_2Cl_2$ et de C_2F_3Cl.

Ils opèrent à pression et à température ordinaires avec le sodium comme catalyseur.

Le mécanisme réactionnel proposé par ces auteurs est le suivant :

$$(CH_3O^-) + \begin{matrix} F \\ F \end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} \longrightarrow CH_3O\text{-}CF_2\text{-}\bar{C}\!<\!\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}$$ qui est la réaction

contrôlant la vitesse.

$$CH_3OH + CH_3O\text{-}CF_2\text{-}\bar{C}\begin{matrix}\nearrow X\\ \searrow Y\end{matrix} \longrightarrow CH_3O\text{-}CF_2\text{-}CH\begin{matrix}\nearrow X\\ \searrow Y\end{matrix} + (CH_3O^-)$$

qui est une réaction rapide.

Ils en donnent l'explication suivante : les atomes de fluor ont une tendance très marquée à entrer en résonance avec la double liaison et prédisposent ainsi le système à une activation polaire, ce qui le rend apte à l'addition de groupes nucléophiles; on peut aussi admettre que les atomes de fluor relâchent des électrons vers le chlore et que la double liaison devient particulièrement apte à l'addition de groupes nucléophiles, tandis qu'en l'absence d'halogènes elle additionne surtout des réactifs électrophiles.

Cette réaction d'addition est dès lors étendue à l'alcool éthylique, aux alcools iso et n propyliques et à l'alcool n butylique par PARK, VEIL, LEA & Lacher (32). Ce sont Young et Tarrant qui donnent la première preuve de structure de ces produits en les hydrolysant par l'acide sulfurique. Ces auteurs obtiennent ainsi des esters monochlormonofluoracétiques et de l'acide fluorhydrique. Ces produits ne peuvent dériver que d'un éther de la forme $CFHCl\text{-}CF_2\text{-}OR$, selon :

$$CFHCl\text{-}CF_2OR \xrightarrow{HOH} CFClH\text{-}COOR + 2\ HF$$

En engageant dans la réaction l'hexafluorocyclobutène obtenu par dimérisation de $CF_2 = CFCl$, il ne se fait pas le produit d'addition attendu, mais un produit de disubstitution avec élimination d'acide fluorhydrique selon le schéma (34) :

$$\begin{matrix}CF_2\text{-}CF\\ |\quad\ \|\\ CF_2\text{-}CF\end{matrix} + 2\ ROH \longrightarrow \begin{matrix}CF_2\text{-}C\text{-}OR\\ |\quad\ \|\\ CF_2\text{-}C\text{-}OR\end{matrix} + 2\ HF$$

Les réactions d'addition du trifluorchloréthène sont reprises par Pruet (35) et c'est la première fois que l'on rencontre le produit d'addition du phénol. Cet auteur emploie les alcoolates de sodium ou de potassium comme catalyseurs. Dans le même exposé, il montre qu'en engageant l'hexafluorocyclobutène, il est possible d'isoler, suivant les conditions opératoires, un dérivé monosubstitué ou disubstitué.

Alors que jusqu'à cette date, les réactions ont été effectuées par barbotage, Park, Sharrah, Breen et Lacher (36) travaillent sous pression, en présence de sodium comme catalyseur, lors de l'addition de C_2F_4 aux alcools. Puis TARRANT & BROWN (37) préparent des éthers chlorofluorés en variant la nature de l'alcène engagé et constatent que la vitesse de réaction est plus grande pour $CF_2 = CCl_2$ et $CF_2 = CHCl$ que pour $CF_2 = CFCl$. Ils signalent aussi qu'il est possible, en présence d'alcool et de potasse, de préparer des orthoesters selon la réaction :

$$C_2H_5O\text{-}CF_2\text{-}CClXH + 2\ C_2H_5ONa \longrightarrow (C_2H_5O)_3{\equiv}C\text{-}CClXH + 2\ NaF \text{ où } X{=}H,F \text{ ou } Cl$$

L'addition du phénol et des crésols est étudiée par TARRANT & BROWN (38). Ils travaillent à température ambiante ou légèrement supérieure, en présence de potasse et obtiennent les éthers attendus avec des rendements de l'ordre de 50 %.

C'est PRUET (39) qui étudie les éthers dérivés de CF_2=CFCl et constate leur inertie vis-à-vis des réactifs de GRIGNARD ainsi que l'impossibilité dans laquelle ils sont d'en former eux-mêmes. Ces éthers sont très stables sauf vis-à-vis d'$AlCl_3$ qui provoque la dégradation de l'édifice moléculaire. La chloruration a été étudiée par PARK, GRIFFIN & IACHER (40) et ceux-ci constatent que ce sont les carbones non fluorés ou chlorofluorés qui sont attaqués.

J. LICHTENBERGER & M. GEYER (41) ont repris et étudié les réactions d'addition nucléophiles au trifluorchloréthène. Ils ont additionné des alcools et surtout des phénols. C'est ainsi qu'ont été préparés les éthers du phénol, des crésols, des xylénols, des chlorophénols, bromophénols, aminophénols, nitrophénols et diphénols, ainsi que du β naphtol. Ils travaillent sous pression, en solution acétonique, avec de la potasse comme catalyseur et obtiennent en général avec de bons rendements les trifluorochloréthylethers attendus. Nous reviendrons sur ces travaux au chapitre I.

Comme les alcools et les phénols, les thiols réagissent avec les alcènes fluorés pour former des thioéthers selon la réaction :

$$R\text{-}SH + CF_2 = CXY \longrightarrow R\text{-}S\text{-}CF_2\text{-}CXYH$$

C'est PRUET (27) qui signale la formation de ces éthers en travaillant sous pression à température ambiante avec des catalyseurs alcalins. Ces réactions ont été effectuées entre C_2F_3Cl, $C_2F_2Cl_2$ ou l'hexafluorocyclobutène et divers thiols aliphatiques, entre autres $HS\text{-}CH_2\text{-}COOH$ et $HS\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$. Pour ce dernier produit, c'est le groupe SH qui réagit de préférence et on isole le thioéther hydroxylé : $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}C_2F_3ClH$. Ces thioéthers sont très stables : ils ne réagissent ni avec la potasse, ni avec le brome et ne forment pas de sels de sulfonium avec l'iodure de méthyle. Par contre ils fournissent facilement les sulfones par oxydation permanganique.

Ces travaux sont repris par KNUAYANTS & FOKIN (42) qui font réagir les thiols sur le trifluorchloréthène en présence de soude à 115-125° pendant 6 heures. Ces auteurs ont engagé l'éthylmercaptan, l'isopropylmercaptan et le phénylthiol.

°

° °

CHAPITRE PREMIER

= PARTIE THEORIQUE =

A- GENERALITES -

J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43) ont préparé par addition nucléophile les trifluorchloréthyléthers du phénol, des crésols, des xylénols, des phénols halogénés, nitrés, aminés, des diphénols et du β naphtol. Ils ont ensuite étudié le comportement chimique du trifluorchlorphénétol et l'influence du groupe trifluorchloréthoxy lors des opérations de nitration, d'halogénation, de sulfonation, d'acylation et de chlorométhylation.

A partir des trifluorchloréthyléthers des crésols, ils ont préparé par oxydation permanganique les trois acides trifluorchloréthoxybenzoïques de la forme (C_6H_4) (OC_2F_3ClH) (COOH) et à partir de ces derniers, leurs dérivés.

Les réactions d'acylation et de chlorométhylation du trifluorchlorphénétol ont échoué et la préparation des acides est longue et donne de mauvais rendements.

L'introduction d'un groupe aldéhydique dans la molécule du trifluorchlorphénétol par réaction de GATTERMANN, semble aussi vouée à l'échec, d'une part à cause de la désactivation très nette du noyau qui a fait échouer les réactions d'acylation et de chlorométhylation et d'autre part à cause de la nécessité de la présence de $AlCl_3$ qui réagit avec le reste trifluorchloréthyle en remplaçant les atomes de fluor par des atomes de chlore.

Il semblait donc intéressant d'étendre ces réactions d'additions à quelques homologues supérieurs du phénol, aux dérivés hydroxylés en série naphtalénique, quinoléïque, diphénylméthanique, ainsi qu'à des thiols substitués. Les aldéhydes et les cétones porteurs de groupes trifluorchloréthyléthers étaient inconnus, à part la (trifluorchloréthoxy) 4 triméthyl 2'-4'-6' benzophénone obtenue par action du chlorure de l'acide p trifluorchloréthoxybenzoïque avec le mésitylène et la trifluorchloréthoxybenzophénone obtenue à partir du nitrile de l'acide trifluorchloréthoxybenzoïque par réaction avec le bromure de phénylmagnésium (43).Ces modes d'obtention sont très longs et les cétones ne se font qu'avec de mauvais rendements, car, comme nous l'avons déjà signalé les acides sont difficilement accessibles.

Nous avons donc cherché une voie d'accès facile et rapide aux acides, aldéhydes et cétones trifluorchloréthylés en faisant réagir le trifluorchloréthène avec des phénols porteurs de restes acides, aldéhydiques ou cétoniques.

Alors que les réactions d'addition sont rapides et faciles avec le phénol et ses homologues, elles deviennent de plus en plus difficiles, voir même impossibles avec les dérivés substitués. Ceci a déjà été constaté par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43), qui signalent que les aminophénols, les nitrophénols et les diphénols réagissent difficilement. Nous avons fait des constatations semblables : les cétones-phénols réagissent facilement et fournissent le produit attendu avec de bons rendements, les aldéhydes phénols

ne donnent que de faibles rendements et les acides phénols ne réagissent pas du tout.

Il nous a été possible d'obtenir les trifluorchloréthyléthers des aldéhydes-phénols avec des rendements moyens et ceux des acides-phénols avec de bons rendements en engageant dans la réaction d'addition, non pas l'aldéhyde libre, mais sa base de Schiff, formée par réaction avec l'aniline ou, pour les acides, en engageant l'ester, l'amide ou l'anilide. On peut alors revenir, une fois l'addition effectuée, à l'aldéhyde ou à l'acide libre par hydrolyse.

Pour les thiols, des constatations semblables ont été faites. Alors que l'acide thiosalicylique ne donne aucune réaction avec le trifluorchloréthène, son ester réagit facilement.

Toutes ces réactions d'addition ont été effectuées sous pression, le dérivé phénolique étant en solution soit dans l'acétone, soit dans l'alcool pour les dérivés susceptibles de réagir avec l'acétone, en présence d'un catalyseur alcalin qui a été soit la potasse, soit le triton B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium). Notons que dans ces conditions, l'alcool ne réagit pas avec le trifluorchloréthène, car il faut utiliser l'alcoolate de sodium comme catalyseur pour qu'il y ait réaction.

Nous examinerons donc successivement :

1) Action du trifluorchloréthène sur des dérivés monohydroxylés dans diverses séries.

2) Action du trifluorchloréthène sur les aminohydroxynaphtalènes et un dihydroxynaphtalène.

3) Action du trifluorchloréthène sur les cétones-phénols.

4) Action du trifluorchloréthène sur les aldéhydes-phénols.

5) Action du trifluorchloréthène sur les acides-phénols et sur leurs dérivés ainsi que sur un ester d'un acide hydroxynaphtalénique.

6) Action du trifluorchloréthène sur les nitrothiols, l'acide thiosalicylique et son ester.

B) Addition du trifluorchloréthène à des dérivés hydroxylés diversement substitués.

La réaction est de la forme :

$$R\text{-}OH + CF_2 = CFCl \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CF_2\text{-}CFClH$$

I - ACTION DU TRIFLUORCHLORETHENE SUR DES DERIVES MONOHYDROXYLES DANS DIVERSES SERIES -

Nous avons engagé des phénols porteurs de chaînes aliphatiques diverses comme l'eugénol et le thymol, l'α naphtol en série naphtalénique, l'ortho-hydroxyquinoléine en série quinoléique et le diméthyl (p hydroxydiphényl) méthane en série diphénylméthanique.

Toutes ces réactions se font facilement et sont terminées après un chauffage de 30 minutes à 1 heure, à 90-100°. L'absorption du trifluorchloréthène est alors totale et nous obtenons le trifluorchloréthyléther attendu avec, en général, de bons rendements.

II - ACTION DU TRIFLUORCHLORETHENE SUR LES AMINOHYDROXYNAPHTALENES ET UN DIHYDROXYNAPHTALENE -

L'addition des aminophénols et des dihydroxyphénols a déjà été effectuée par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43). Nous avons étendu la réaction à la série naphtalénique en engageant le 2-7 dihydroxynaphtalène, le 1 hydroxy 5 amino et le 1 hydroxy 7 aminonaphtalène. Pour effectuer ces réactions, il faut chauffer à des températures voisines ou supérieures à 100°, pendant au moins une heure pour avoir une réaction à peu près totale.

Comme cela a été montré en série benzénique par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43), il n'a pas été possible d'isoler un monoéther à partir du dihydroxynaphtalène, mais uniquement le diéther. Si la quantité de trifluorchloréthène engagée est insuffisante, on retrouve à côté du diéther le produit de départ. Le diéther ainsi obtenu est stable à la chaleur et distillable sous vide. Il cristallise en petits cristaux blancs. Les aminonaphtalènes réagissent uniquement par leur groupe hydroxyle. Il ne se fait aucune réaction avec le groupe amino, qui selon les indications de PRUET (26), ne réagit que dans l'éther anhydre. C'est ainsi que l'aniline donne après 720 heures de réaction à 20-30° la β chlore β fluoroacétamidine avec un rendement de 63 %. Nous sommes loin des conditions requises pour qu'une telle réaction se fasse; en effet, nous travaillons en milieu acétonique sans prendre de précautions spéciales pour éviter l'humidité, nos réactions durent une à deux heures et les températures sont de l'ordre de 100°. Nous isolons avec des rendements moyens les trifluorchloréthyléthers des aminonaphtalènes qui sont des liquides distillables sous pression réduite. Incolores ou légèrement jaunâtres s'ils sont fraîchement distillés sous atmosphère d'azote, ils ne tardent pas à foncer puis à noircir après quelques mois.

Les restes amino de ces éthers sont diazotables et nous les avons fait réagir dans une réaction de copulation avec le sel R et l'acide Neville Winter. Nous obtenons ainsi ainsi des colorants azoïques rouges, porteurs de groupes trifluorchloréthoxy. Il serait peut-être intéressant de les étudier au point de vue de leur stabilité à la lumière, car il est bien connu que des restes fluorés fixés dans une molécule de colorant, confèrent en général à celle-ci un accroissement de stabilité.

Les dihydroxynaphtalènes et les aminohydroxynaphtalènes réagissent donc de la même façon que les dérivés parallèles de la série benzénique.

III - ACTION DU TRIFLUORCHLORETHENE SUR LES CETONES-PHENOLS -

Alors que l'acylation du phénétol et de l'anisol sont des opérations qui se font facilement par l'acide acétique, son chlorure ou son anhydride en présence de différents catalyseurs, J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER ont constaté que le trifluorchlorphénétol ne donne pas le dérivé attendu en présence d'$AlCl_3$. Il se fait, si l'on opère à des températures supérieures à 20°, une réaction violente avec formation de résines. A des températures plus basses, le noyau n'est pas acylé mais des atomes de fluor sont remplacés par des atomes de chlore. Il y a donc, d'une part l'inactivité du noyau due au reste trifluorchloréthyléther et, d'autre part, l'action du chlorure d'aluminium qui empêchent cette réaction d'évoluer dans le sens que l'on pourrait attendre. Des essais menés en présence d'anhydride ou d'acide phosphorique n'ont pas été plus heureux.

Il nous a semblé logique de préparer les hydroxyacétophénones et de les additionner ensuite au trifluorchloréthène. Les hydroxyacétophénones o et p sont facilement accessibles par la transposition de FRIES, effectuée sur l'acétate de phényle, selon les méthodes mises au point par ROSENMUND (44) et VON AUWERS (45).

La trifluorchloréthoxybenzophénone a été obtenue par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43), mais par une voie très complexe. Cette réaction est très longue, car il faut partir du trifluorchloréthoxyparaméthylbenzène qui est oxydé en acide, réaction d'ailleurs longue et se faisant avec de mauvais rendements, puis passer au chlorure d'acide, transformer ce dernier en amide puis en nitrile, qui par réaction avec le bromure de phénylmagnésium fournit la cétimine. Cette dernière est alors hydrolysée en cétone.

Nous avons donc préparé la p hydroxybenzophénone, qui se fait avec de très bons rendements à partir du benzoate de phényle par transposition de FRIES, et nous l'avons engagé dans une réaction d'addition avec le trifluorchloréthène.

La formation des trifluorchloréthyléthers par action du trifluorchloréthène sur les hydroxycétones se fait facilement. La durée de réaction est comprise entre une et deux heures, la température étant maintenue à 100-120°. Les rendements peuvent atteindre suivant les opérations 80 % en produit pur. Les éthers des hydroxyacétophénones sont des liquides incolores facilement distillables; l'éther de la p hydroxybenzophénone est un solide cristallisé, absolument identique à celui préparé par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43).

Il nous a donc été possible d'accéder par une voie simple, rapide et fournissant de bons rendements, aux trifluorchloréthoxy ortho et para acétophénones et à la paratrifluorchloréthoxybenzophénone.

IV - ACTION DU TRIFLUORCHLORETHENE SUR LES ALDEHYDES-PHENOLS -

Pour les mêmes raisons que celles indiquées dans le paragraphe précédent, il doit être difficile d'introduire un reste aldéhydique dans la molécule de trifluorchloréthoxybenzène. (Désactivation du noyau et réaction de défluoruration avec $AlCl_3$). Nous avons donc engagé les aldéhydes-phénols dans une réaction d'addition avec le trifluorchloréthène car ce sont des produits courants, facilement accessibles.

Contrairement à ce qui se passe avec les cétones-phénols, la réaction avec les aldéhydes-phénols est très lente et incomplète et la séparation éther-produit de départ est laborieuse, surtout pour l'aldéhyde salicylique qui distille en mélange avec son éther trifluorchloréthylé. Nous avons effectué ces réactions en solution alcoolique avec de la potasse ou le triton B comme catalyseur. L'acétone ne convient pas car en présence d'agents alcalins elle se condense avec les aldéhydes.

Les rendements sont de l'ordre de 12 à 20 % pour l'aldéhyde salicylique, de 2 à 3 % pour l'aldéhyde méta hydroxybenzoïque, de 40 à 50 % pour l'aldéhyde para hydroxybenzoïque et de 30 % pour la vanilline si l'on opère à 100-120°. Ces rendements peuvent atteindre 60 à 70 % si l'on opère à 150-160° avec un excès de trifluorchloréthène.

Estimant que le reste aldéhydique agissait comme inhibiteur de la réaction d'addition et qu'il était préférable d'opérer en milieu acétonique, nous l'avons bloqué par formation de la base de SCHIFF avec l'aniline. Dans ces conditions l'addition du trifluorchloréthène a pu être effectuée en milieu acétonique en présence de potasse ou de triton B en quantités catalytiques.

La réaction est alors pratiquement totale en l'espace d'une heure en chauffant à 100°. La base de SCHIFF trifluorchloréthoxylée est alors hydrolysée par de l'acide chlorhydrique N et l'éther-aldéhyde entraîné à la vapeur d'eau. Malheureusement, lors de cette hydrolyse, il se forme une grande quantité de résines. Par ce détour, et malgré les difficultés d'hydrolyse, le rendement est porté à 32 % dans le cas de l'aldéhyde salicylique, et à 26 % dans le cas de l'aldéhyde métahydroxybenzoïque.

Les trifluorchloréthoxybenzaldéhydes ainsi que le trifluorchloréthyléther de la vanilline sont des liquides incolores qui distillent sans décomposition. Ils réagissent avec la phénylhydrazine en fournissant des produits cristallisés à point de fusion net. Par réaction avec le bromure de phénylmagnésium, ils fournissent les alcools secondaires attendus.

V - ACTION DU TRIFLUORCHLORETHENE SUR LES ACIDES HYDROXYBENZOÏQUES -

J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER ont déjà signalé qu'il leur a été impossible d'additionner le trifluorchloréthène à l'acide salicylique, soit en présence de quantités catalytiques de potasse, soit en engageant le salycilate de potassium avec un léger excès de potasse de manière à salifier partiellement le groupe hydroxyle. Nous avons fait exactement les mêmes constatations et ceci pour les trois isomères. Malgré un temps de réaction très long (20 heures) et en chauffant à 140-150°, nous récupérons la totalité des produits de départ engagés; nous en donnerons l'explication plus loin.

En fait, en bloquant le reste acide par estérification ou amidation, nous avons constaté que l'addition de trifluorchloréthène se faisait sans difficulté. La réaction est rapide et donne de bons rendements. Nous avons additionné les esters méthylique et éthylique de l'acide salicylique ainsi que son amide et son anilide. Les esters éthyliques des acides méta et para-hydroxybenzoïques s'additionnent aussi. Les rendements peuvent atteindre 80 à 90 % en engageant les amides ou anilides. Ils sont plus faibles quand on engage les esters. A partir de ces produits, on obtient avec de bons rendements les acides trifluorchloréthoxybenzoïques, soit par hydrolyse acide, soit par hydrolyse alcaline.

Les acides ainsi obtenus ne sont pas des produits nouveaux. Ils ont déjà été obtenus par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43) qui les préparaient en oxydant les (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes par le permanganate de potassium. Cette réaction est très longue et ne donne que de mauvais rendements. En effet, il faut chauffer la solution permanganique pendant 35 à 40 heures à 90-95°. A côté du produit de départ inchangé et de l'acide attendu, il se forme des produits de dégradation de l'édifice moléculaire car on trouve des ions fluorure et oxalate dans la solution aqueuse.

Une autre méthode consiste à partir du trifluorchloréthoxybromobenzène, de préparer le dérivé magnésien et de le carbonater par CO_2. Alors que le dérivé trifluorchloréthylé du bromophénol se prépare bien, il n'en est pas de même pour la formation du réactif de GRIGNARD qui est longue et incomplète. On obtient effectivement par cette méthode l'acide attendu, mais les rendements sont encore inférieurs à ceux obtenus par la méthode oxydative.

Notre méthode a l'avantage de fournir ces acides avec des rendements acceptables et en un temps relativement court. En effet les esters des acides hydroxybenzoïques se font avec un rendement quasi quantitatif, l'addition du trifluorchloréthène avec un rendement de 50 à 60 % dans le cas des esters et de 80 à 90 % dans le cas des amides ou anilides. Le rendement de l'hydrolyse est pratiquement quantitatif.

Les acides ainsi obtenus sont des produits solides, cristallisés, insolubles dans l'eau à froid, partiellement solubles à chaud. Ils sont identiques à ceux obtenus par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43) par la méthode d'oxydation.

Les acides hydroxynaphtaléniques ne s'additionnent pas non plus au trifluorchloréthène. Nous avons vérifié, si en série naphtalénique, le blocage du groupe acide rendait cette addition possible. En engageant l'ester méthylique de l'acide 2 hydroxy 3 naphtalénique, nous avons obtenu avec un rendement de 35 % le dérivé d'addition attendu. C'est un liquide huileux qui cristallise partiellement. Par contre l'addition de l'anilide de l'acide 2 hydroxy 3 naphtalénique a été un échec complet, probablement dû à la faible solubilité de ce produit dans l'acétone.

VI - ACTION DU TRIFLUORCHLORETHENE SUR CERTAINS DERIVES SUBSTITUES DES THIOLS -

Jusqu'à présent, en série aromatique, seul était connu le produit d'addition du phénylthiol qui a été obtenu avec de bons rendements par KNUYANTS & FOKIN (42). Nous avons examiné le comportement de l'ortho et du para nitrophénylthiol et du 2-3 dinitrophénylthiol. Nous avons aussi engagé dans cette réaction d'addition l'acide thiosalicylique et son ester méthylique.

L'ortho et le para nitrothiol nous ont fourni le thioéther attendu, mais avec de faibles rendements. Nous isolons régulièrement, à côté du produit trifluorchloréthylé, un solide de point de fusion élevé ne contenant pas de chlore; c'est probablement le disulfure, qui se fait très facilement en milieu alcalin en présence d'air.

Les rendements en produits trifluorchloréthylés ne dépassent jamais 60 % pour l'orthonitrophénylthiol et 15 % pour le paranitrophénylthiol. Comme la préparation des produits de départ qui se font à partir des nitrochlorobenzènes et de Na_2S, est assez longue et se fait avec des rendements moyens, le rendement final de l'opération ne dépasse pas 26 % pour le dérivé ortho et 6 % pour le dérivé para. Le dinitrophénylthiol n'a pas donné l'éther attendu.

L'acide thiosalicylique, comme l'acide salicylique, ne réagit pas avec le trifluorchloréthène, mais en engageant l'ester méthylique de l'acide thiosalicylique, nous formons le trifluorchloréthylthioéther avec un rendement voisin de 80 %.

Les trifluorchloréthyléthers des mononitrothiols sont des liquides distillables. Jaunes quand ils sont fraîchement distillés, ils virent au brun après quelques jours. Le trifluorchloréthylthioéther de l'acide thiosalicylique est un liquide incolore, stable et distillable.

= PARTIE EXPERIMENTALE =

A - DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE -

Les additions de dérivés hydroxylés au trifluorchloréthène sont effectuées sous pression en autoclave. Le mode opératoire, à quelques détails près, est le même pour toutes les réactions effectuées ici. Nous nous bornerons donc à indiquer la méthode générale, en signalant, s'il y a lieu, les modifications ou particularités relatives à chaque produit dans le paragraphe lui étant réservé.

L'autoclave, d'une capacité de 150 cm3, est en acier inoxydable. Il est fermé par un chapeau portant un robinet à pointeau, un manomètre et une gaine thermométrique amovible. L'étanchéité chapeau-corps est réalisée par un joint en cuivre-amiante qui doit être remplacé de temps en temps. La fixation du chapeau au corps se fait par l'intermédiaire de six boulons.

Après avoir introduit dans l'autoclave le dérivé hydroxylé en solution dans l'acétone, ainsi que le catalyseur, nous le fermons. Nous le refroidissons ensuite dans un bain de neige carbonique-acétone jusqu'aux environs de - 50°.

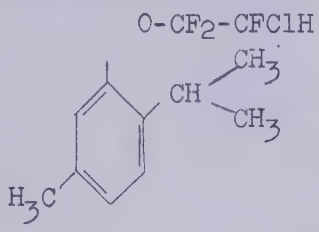
La quantité de trifluorchloréthène nécessaire à la réaction, préalablement séché sur une colonne à $CaCl_2$, est alors condensée dans un serpentin de verre, muni à son extrémité d'une boule d'une capacité d'environ 50 cm3, plongé dans un bain de neige carbonique-acétone. Ce serpentin est branché entre deux gazomètres à eau, l'un qui débite le gaz et l'autre qui recueille le gaz non condensé. Par différence, nous arrivons ainsi à déterminer le volume de gaz condensé. Le trifluorchloréthène liquéfié est transvasé dans l'autoclave par l'ouverture sur laquelle se visse la gaine thermométrique. L'autoclave est alors fermé hermétiquement et réchauffé jusqu'à température ambiante par un bain d'eau, ce qui nous permet aussi de nous rendre compte s'il y a des fuites. Nous chauffons ensuite la bombe à la température désirée soit par un système électrique, soit en la munissant d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau chaude ou de la vapeur. Pendant toute la durée du chauffage, la bombe est agitée mécaniquement. La pression monte régulièrement, passe par un maximum et retombe ensuite, en général assez rapidement pour atteindre une valeur voisine du zéro. Ceci est l'indice que la quasi totalité du trifluorchloréthène engagé est consommée. Nous laissons revenir l'autoclave à température ambiante et, si la réaction a été totale, la pression est alors nulle dans l'autoclave. Nous dégazons s'il y a lieu avec précaution, ouvrons l'autoclave et versons le liquide réactionnel dans de l'eau. En général l'éther trifluorchloréthylé qui s'est formé, décante. Il est lavé à la soude à 10 % pour enlever le produit hydroxylé de départ, puis à l'eau jusqu'à absence de réaction alcaline. Il est ensuite séché et distillé. Les éthers ainsi obtenus sont en général des liquides. Nous avons mesuré leur indice de réfraction et leur densité, calculé et mesuré leur réfraction moléculaire et effectué les analyses de chlore. S'ils sont porteurs de groupes fonctionnels réactifs, nous les avons transformés en dérivés de caractérisation solides qui eux aussi ont été analysés.

B - PREPARATION DES ETHERS TRIFLUORCHLORETHYLES DU THYMOL, de l'EUGENOL, de l'α NAPHTOL, DE LA 8 HYDROXYQUINOLEINE ET DU $\beta\beta$ (PARAHYDROXYDIPHENYL) PROPANE -

---

1) Trifluorchloréthyléther du thymol

(trifluoro 1-1-2 chlor 2 éthoxy)-1 isopropyl-2 méthyl - 5 benzène



Produits engagés	: thymol	30 g	(0,2 mole)
	potasse	3 g	
	acétone	30 cm3	
	$CF_2 = CFCl$	4,2 l	(0,19 mole)

Chauffage : une heure à 80-90°, la pression passe de 18 at (maximum) à 0 at en l'espace d'une demi-heure.

Distillations : Nous obtenons un liquide incolore, pesant 28 g
Rendement : 51 %

Critères : Eb : 129°/25 mm

n_D^{25} : 1,4657

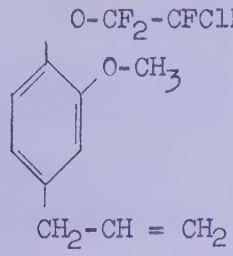
d_4^{25} : 1,1733

Analyse : formule brute : $C_{12}H_{14}OClF_3$

% Cl calculé	: 13,3
% Cl dosé	: 13,2
RM calculée	: 60,224
RM mesurée	: 61,40

2) Trifluorchloréthyléther de l'eugénol

(trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) 1-méthoxy 2 allyl 4 benzène



Produits engagés : eugénol 12 g (0,073 mole)
KOH 2 g
$CF_2 = CFCl$ 2 l (0,09 mole)
acétone 30 cm3

Chauffage : une demi-heure à 80°, la pression passe de 15 at à 0 at

Distillation : nous obtenons un liquide incolore, pesant 12 g
Rendement : 60 %

Critères : Eb : 153°/18 mm

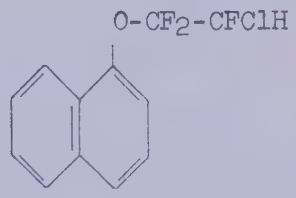
n_D^{25} : 1,4789

d_4^{25} : 1,2640

Analyses : formule brute : $C_{12}H_{12}O_2F_3Cl$

% Cl calculé : 12,48
% Cl dosé : 12,40
RM calculée : 62,40
RM mesurée : 63,80

3) ∝ trifluorchloréthoxynaphtalène



Produits engagés : ∝ naphtol 30 g (0,21 mole)
KOH 3 g
acétone 50 cm3
CF = CFCl 5 l (0,22 mole)

Chauffage : une demi-heure à 100°, la pression passe de 16 at à 0 at

Distillation : une seule fraction d'un liquide incolore pesant 45 g
Rendement : 86,5 %

Nous avons effectué deux opérations. Lors de la première, nous avons constaté que le produit réactionnel se mettait en émulsion dans la solution alcaline de lavage, ce qui a occasionné des pertes. Le rendement était de 52 % lors de cette opération. Lors de la deuxième réaction, nous avons repris le liquide réactionnel par de l'eau pure, décanté la couche huileuse qui a été mise en solution dans l'éther. C'est sur la solution éthérée que les extractions et les lavages ont été effectués et le rendement est alors passé à 86,5 %.

Critères : Eb : 150°/18 mm

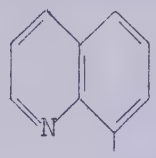
n_D^{22} : 1,5350

d_4^{22} : 1,3623

Analyses : Formule brute : $C_{12}H_8OF_3Cl$

% Cl calculé	13,65
% Cl dosé	13,62
RM calculée	58,19
RM mesurée	59,52

4) (Trifluorchloréthoxy) 8 quinoléine



O-CF_2-CFClH

Produits engagés : 8 hydroxyquinoléine 30 g (0,21 mole)
KOH 3 g
acétone 50 cm3
CF = CFCl 4,5 l (0,2 mole)

Chauffage : vingt minutes à 100°; la pression passe de 16 at à 2 at puis à 0 at lors du refroidissement.

Distillation : une seule fraction d'un liquide jaunâtre pesant 20 g et un résidu pâteux important. Rendement 37 %

Critères : Eb : 175°/18-20 mm

n_D^{24} : 1,5390

d_4^{24} : 1,4167

Analyses : Formule brute : $C_{11}H_7NOF_3Cl$

% Cl calculé	13,6
% Cl trouvé	13,8
% N calculé	5,37
% N trouvé	5,32
RM calculée	56,42
RM mesurée	57,80

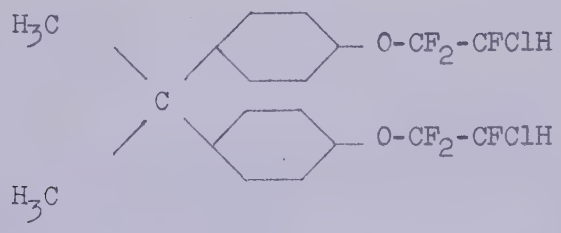
Picrate : formé à partir d'une solution alcoolique d'acide picrique et d'une solution alcoolique du dérivé fluoré.

F : 155-155,5° Solide jaune clair

Analyses : Formule brute : $C_{17}H_{10}N_4O_8F_3Cl$

% Cl calculé	:	7,25
% Cl dosé	:	7,30
% N calculé	:	11,4
% N dosé	:	11,35

5) (paratrifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy diphényl) propane ou(diméthyl) (paratrifluorchloréthoxydiphényl) méthane



Produits engagés : (parahydroxydiphényl) propane 5 g (0,02 mole)

KOH	:	1 g
Acétone	:	30 cm3
$CF_2 = CFCl$	:	1 litre (0,045 mole)

Chauffage : 1 heure à 80°; la pression passe de 10 at à 0 at

Distillation : 2 g d'un liquide incolore visqueux
Rendement : 20 %. Ce faible rendement est dû à des difficultés rencontrées lors de la distillation. Signalons que le produit brut engagé dans la distillation pesait 7 g, ce qui correspond à un rendement de 70 %. Comme nous avions engagé un excès de trifluorchloréthène, nous avons obtenu le diéther.

Critères : Eb : 198°/1,9 mm

n_D^{25} : 1,4942

d_4^{25} : 1,3691

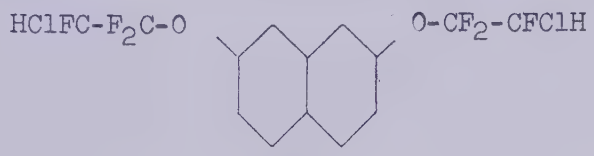
Analyses : Formule brute : $C_{19}H_{16}O_2F_6Cl_2$

% Cl calculé pour le diéther	: 15,35
% Cl dosé	: 15,10
RM calculée	: 97,36
RM mesurée	: 98,91

C - PREPARATION DES ETHERS TRIFLUORCHLORETHYLES DU 2-7 DIHYDROXYNAPHTALENE, DU 5 AMINO 1 HYDROXYNAPHTALENE ET DU 7 AMINO 1 HYDROXYNAPHTALENE. PREPARATION DE COLORANTS AZOIQUES

---

1) (Trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) 2-7 naphtalène



Produits engagés :	Dihydroxy 2-7 naphtalène	21,6 g	(0,1 m)
	KOH	2 g	
	Acétone	50 cm3	
	$CF_2 = CFCl$	4,5 l	(0,2 m)

Chauffage : 1 heure à 100°, la pression passe de 25 at à 2 at puis tombe à zéro lors du refroidissement de l'autoclave.

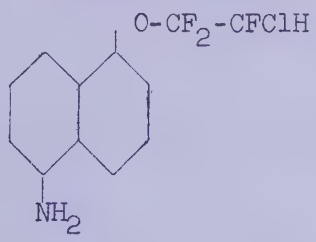
Distillation : une seule fraction pesant 25 g et cristallisant en fins cristaux blancs.
Rendement : 56 %

Critères : F : 106-108°
Eb : 188-190/15 mm

Analyse : formule brute : $C_{14}H_8O_2F_6Cl_2$

% Cl calculé pour le diéther	: 15,6
% Cl dosé	: 15,3

2) (Trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) 1 amino 5 naphtalène



Produits engagés : Amino 5 hydroxy 1 naphtalène 20 g (0,12 m)
KOH 0,5 g
Acétone 70 cm3
$CF_2 = CFCl$ 2,5 l (0,11 m)

Chauffage : une demi-heure à 100°. La pression monte à 20 at puis retombe lentement à 0 at. En versant la solution réactionnelle dans de l'eau, il est pratiquement impossible de décanter la fraction organique. Nous avons distillé directement la solution acétonique et avons obtenu 20 g d'un liquide incolore qui devient rapidement brun.
Rendement : 58 %

Critères : Eb : 195°/15 mm

n_D^{22} : 1,374

d_4^{22} : 1,571

Analyses : $C_{12}H_9NOF_3Cl$

% Cl calculé	12,85
% Cl dosé	12,5
% N calculé	5,10
% N dosé	5,15
RM calculée	60,51
RM mesurée	65,5

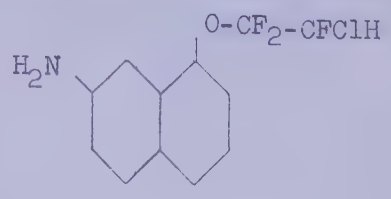
Chlorhydrate : obtenu par action de HCl 1/1 sur l'amine, lavage à l'eau et à l'éther. Comme nous sommes partis d'une amine déjà fortement oxydée, le chlorhydrate obtenu est légèrement grisâtre.

F : fond en se décomposant et en se sublimant vers 225-230° (bloc Maquenne)

Analyse : formule brute : $C_{12}H_{10}NOF_3Cl_2$

% Cl calculé	22,75
% Cl dosé	22,82
% N calculé	4,48
% N dosé	4,51

3) (Trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) 1 amino 7 naphtalène



Produits engagés

Amino 7 hydroxy 1 naphtalène	20 g	(0,12 mo.)
KOH	1 g	
Acétone	70 cm3	
$CF_2 = CFCl$	3 l	(0,13 mo.)

Chauffage : une heure à 100-120°. La pression monte à 18 at puis tombe à zéro at.

Distillation : une seule fraction d'un liquide incolore, brunissant rapidement à l'air et pesant 16 g.
Rendement : 46 %

Critères : Eb : 192°/15 mm

d_4^{22} : 1,3668

n_D^{22} : 1,5666

Analyses : formule brute : $C_{12}H_9NOF_3Cl$

% Cl	calculé	12,85
% Cl	dosé	12,3
% N	calculé	5,10
% N	dosé	5,20
RM	calculée	60,51
RM	trouvée	65,81

Chlorhydrate : obtenu par action de HCl 1/1 sur l'amine, lavage à l'eau et à l'éther. Solide grisâtre.

F : 230-235° (bloc Maquenne) avec décomposition et sublimation

Analyse : formule brute : $C_{12}H_{10}NOF_3Cl_2$

% Cl	calculé	27,75
% Cl	trouvé	27,85
% N	calculé	4,48
% N	trouvé	4,46

4) Diazotation et Copulation du trifluorchloréthoxy 1 amino 5 naphtalène

a) Diazotation

Méthode 1 - Nous avons utilisé deux méthodes :

10 g d'amine sont versés dans 10 g d'acide sulfurique dans 250 cm3 d'eau. Le sulfate de l'amine qui est insoluble précipite en petites paillettes. Nous ajoutons alors 2,5 g nitrite de sodium dissous dans 20 cm3 d'eau. La diazotation, conduite entre 0° et 5° est très lente et après une heure la réaction n'est pas encore totale. La solution de sel de diazonium obtenue est séparée du sulfate de l'amine restant par filtration.

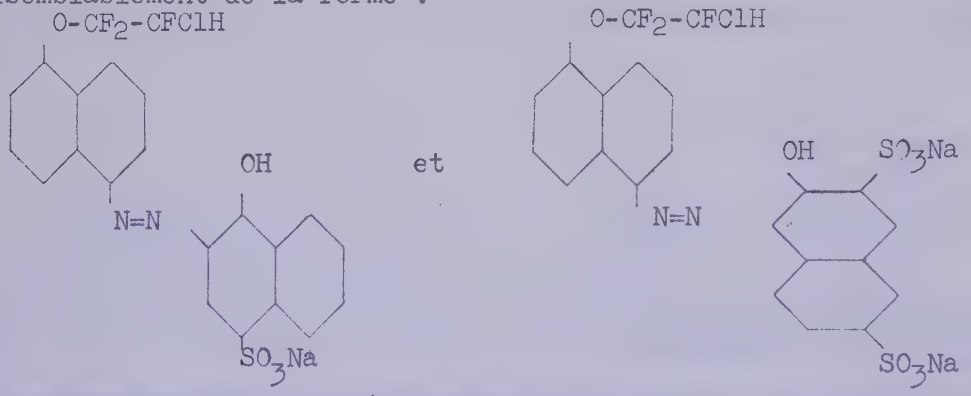
Méthode 2 - 10 g d'amine sont mis dans 10 g HCl à 30 % et l'on ajoute 50 cm3 d'eau chaude. Le chlorhydrate de l'amine précipite en fines paillettes. Nous ajoutons 100 g de glace et 60 g de chlorure de sodium. La température se situe alors aux alentours de - 5°. Après addition de 10 g d'acide sulfurique à 20 % suivie de celle de 2,5 g de nitrite de sodium dans 20 cm3 d'eau, le sulfate de l'amine passe lentement en solution. Nous laissons réagir une heure puis nous filtrons pour séparer la solution de sel de diazonium du sulfate de l'amine restante.

Cette méthode a l'avantage de donner un sulfate de l'amine très divisé et la diazotation se fait par conséquent plus facilement.

b) Copulation

La solution de sel de diazonium est ajoutée à une solution contenant le copulant et 50 g de carbonate de sodium.

Les copulants utilisés étaient l'acide Neville-Winter et le sel R. Le colorant rouge qui s'est formé est précipité par salage à chaud, filtré, et lavé par une solution saturée de chlorure de sodium. Sachant que la copulation s'effectue en ortho du groupe -OH, les colorants rouges ainsi obtenus sont vraisemblablement de la forme :



Les analyses de chlore et d'azote effectuées sur ces produits ne correspondent pas exactement aux valeurs calculées. Ceci provient probablement des quantités assez importantes de chlorure de sodium contenues dans ces colorants. En effet, les pourcentages de chlore titré sont trop forts et ceux d'azote trop faibles.

D - ADDITION DES ORTHO ET PARA HYDROXYACETOPHENONES ET DE LA PARABENZOPHENONE

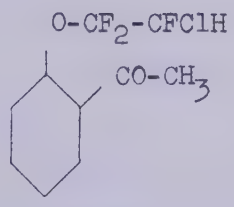
1) Préparation des produits de départ

Selon ROSENMUND (44), les hydroxyacétophénones s'obtiennent par action de $AlCl_3$ sur l'acétate de phényle. Si la réaction est effectuée sans solvant, il se forme le dérivé ortho (rendement 40 %) et si elle est effectuée dans le nitrobenzène, le dérivé para (Rendement 70 %). Nous avons constaté que lors de l'action de $AlCl_3$ sur l'acétate de phényle en l'absence de solvant, il se formait à la fin les deux isomères. Le produit solide résultant de la réaction est traité à l'acide chlorhydrique à 10 %, extrait à l'éther, séché puis distillé.

Nous obtenons lors de la distillation l'orthohydroxyacétophénone : Eb 104-106°/14 mm avec un rendement de 40 %. C'est un liquide. Il reste alors au fond du ballon un liquide qui cristallise lors du refroidissement. Transvasé dans un ballon du type Anschütz, nous obtenons à la distillation la parahydroxyacétophénone avec un rendement de 35 % (Eb : 192-194°/14 mm; et F : 106-107°). Le rendement total est de 75 %. Les produits ainsi obtenus sont identiques à ceux décrits par la littérature.

La même réaction effectuée sur le benzoate de phényle fournit exclusivement la parahydroxybenzophénone avec un rendement de 60 % F : 130°.

2) Ortho (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) acétophénone



Produits engagés :	ortho hydroxyacétophénone	20 g (0,15 m)
	KOH	3 g
	Acétone	50 cm3
	CF_2=CFCl	4,5 l (0,2 m)

Chauffage : une heure à 130-140°. La pression monte à 25 at puis retombe lentement à 4 at et reste stable. Elle est de 1 at lors du refroidissement.

Distillation : une seule fraction d'un liquide incolore pesant 22 g
Rendement : 60 à 75 % selon les opérations.

Critères : Eb : 129-130°/15 mm

n_D^{22} : 1,4788

d_4^{22} : 1,3702

Analyse : formule brute : $C_{10}H_8O_2F_3Cl$

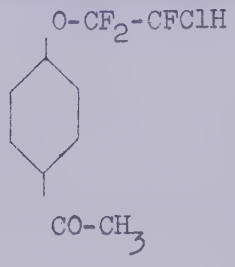
% Cl calculé	: 14,05
% Cl dosé	: 14,00
RM calculée	: 51,45
RM mesurée	: 52,22

Paranitrophénylhydrazone : obtenue par chauffage d'un mélange équimoléculaire de cétone et de paranitrophénylhydrazine dans l'alcool. Par dilution à l'eau, nous obtenons des cristaux jaunes qui sont filtrés, lavés, essorés et recristallisés dans un mélange eau-alcool
F : 153,5 - 155°.

Analyse : formule brute : $C_{16}H_{13}O_3F_3ClN_3$

% Cl calculé : 9,17 — % Cl dosé : 9,10
% N calculé : 10,8 — % N dosé : 10,6

3) Para (trifluoro 1-1-2) chloro 2 éthoxy) acétophénone



Produits engagés :

para hydroxyacétophénone	17 g	(0,125 mole)
KOH	2 g	
acétone	50 cm3	
CF_2=CFCl	4 l	(0,18 mole)

Chauffage : une heure à 120-130°. La pression monte à 25 at, retombe à 4 at et se stabilise à 2 at lors du refroidissement.

Distillation : une seule fraction d'un liquide incolore pesant 25 g
Rendement : 80 %

Critères : Eb : 144-145/15 mm

n_D^{20} : 1,4840

d_4^{20} : 1,3713

Analyses : $C_{10}H_8O_2F_3Cl$

% Cl dosé	14,05
% dosé en Cl	13,95
RM calculée	51,45
RM trouvée	52,65

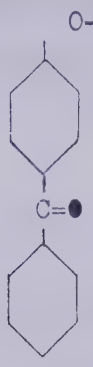
Paranitrophénylhydrazone : même préparation que pour le dérivé ortho

F : 153,5 - 155°

Analyse : formule brute : $C_{16}H_{13}O_3F_3ClN_3$

% Cl calculé	9,17
% Cl dosé	9,21
% N calculé	10,8
% N trouvé	10,5

4) Para (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) benzophénone



Produits engagés :

parahydroxybenzophénone	20 g	(0,1 mole)
KOH	2,5 g	
Acétone	50 cm3	
CF_2=CFCl	3,5 l	(0,15 mole)

Chauffage : une heure à 110-130°. La pression monte à 25 at, tombe rapidement à 10 at, puis lentement à 4 at pour se stabiliser. Après refroidissement elle est de 2 at.

Distillation : une seule fraction d'un liquide incolore pesant 22 g qui cristallise rapidement en cristaux blancs.
Rendement : 70 % selon les opérations.

Critères : Eb	:	172,5/0,5 mm	186-190°/1,5 mm	(43)
F	:	33-34°	32-33°	(43)

Analyses : formule brute : $C_{15}H_{10}O_2F_3Cl$

% Cl calculé	: 11,28
% Cl dosé	: 11,20

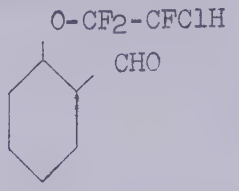
Oxime : on chauffe en solution hydroalcoolique, un mélange à poids égal de cétone, de chlorhydrate d'hydroxylamine et de soude pendant 3 heures à reflux. Après refroidissement, on coule dans de l'acide chlorhydrique dilué. La masse pâteuse qui précipite est reprise dans l'alcool, reprécipitée par de l'eau, reprise par de l'alcool et la solution ainsi obtenue est évaporée. On obtient ainsi quelques cristaux qui présentent un point de fusion très étalé. Ils se ramollissent à 95° pour fondre nettement entre 100 et 105°.

Analyse : formule brute : $C_{15}H_{11}O_2F_3ClN$

% Cl calculé	: 10,78
% Cl dosé	: 10,82
% N calculé	: 4,25
% N dosé	: 4,22

E) ADDITION DES ORTHO-, META- ET PARA-HYDROXYBENZALDEHYDES ET DE LA VANILLINE

1) Ortho (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) benzaldéhyde



a) en solution alcoolique - Catalyseur : potasse

Produits engagés : aldéhyde salicylique 20 g (0,165 m)
potasse 1 g
Alcool 60 cm3
$CF_2 = CFCl$ 4 l (0,18 m)

Chauffage : 8 heures à 90-100°. La pression monte à 15 at puis tombe en l'espace d'une demi-heure à 9 at pour rester stable. Au dégazage nous récupérons 2 l de $CF_2 = CFCl$. Les lavages à la soude à 10 % n'ont pas été effectués.

Distillation : nous obtenons d'abord une tête importante de 12 g d'aldéhyde salicylique puis 5 g d'un liquide incolore qui s'est avéré comme étant le produit d'addition attendu, en mélange avec de l'aldéhyde de départ.

Analyse de la fraction pesant 5 g :

% Cl calculé : 14,85 % Cl dosé : 12,45 pour une formule brute : $C_9H_6O_2F_3Cl$

La pureté du produit ainsi obtenu est de 84 %, le rendement de l'opération de 12 %.

En augmentant dans cette réaction la quantité de potasse à 3 g et en chauffant pendant deux heures à 150-160°, le rendement est alors porté à 60-70 % selon les opérations. Lors de la distillation, les têtes sont alors faibles et il est possible d'isoler un produit de point d'ébullition constant.

Critères : Eb : 126-126,5/16 mm

n_D^{22} : 1,4871

d_4^{22} : 1,4038

Analyse : formule brute : $C_9H_6O_2F_3Cl$

% Cl calculé : 14,85
% Cl dosé : 14,55
RM calculée : 46,38
RM mesurée : 48,8

Phénylhydrazone : obtenue par chauffage en milieu aqueux, pendant une heure, d'un mélange à poids égal de phénylhydrazine et d'aldéhyde en présence de traces d'acide acétique. La masse solide obtenue est recristallisée dans un mélange eau-alcool.

F : 71,5-72°

Analyses : formule brute : $C_{15}H_{12}O\ F_3ClN_2$

% Cl	calculé	10,8
% Cl	dosé	10,75
% N	calculé	8,54
% N	dosé	8,59

b) En solution acétonique - Catalyseur : Triton B

Le produit d'addition attendu est obtenu après un chauffage de quatre heures à 10-120°, avec un rendement de 18 %.

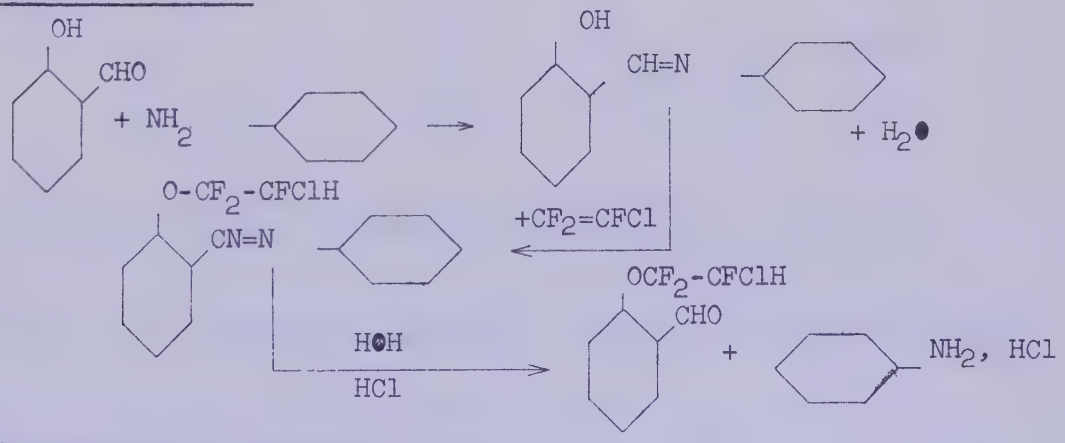
c) Sans solvant - Catalyseur : Triton B

Le produit d'addition attendu est obtenu après un chauffage de 4 h à 100-120° avec un rendement de 20 %.

Remarque - Les produits isolés d'après les méthodes b) et c) sont toujours souillés d'alhyde salicylique de départ.

d) Préparation de l'ortho (trifluoro 1-1-2 chloro 2-éthoxy) benzaldéhyde en passant par la base de Schiff

Schéma réactionnel



Préparation de la base de Schiff

Elle se prépare en chauffant pendqnt une heure un mélange équimoléculaire d'aldéhyde salicylique et d'aniline. Le liquide réactionnel se sépare en 2 couches, l'une étant de l'eau, l'autre une huile qui cristallise au refroidissement. Recristallisée dans la ligroïne lourde, la base de Schiff ainsi obtenue fond à 52-54° (littérature : 55°

Addition de CF_2 = CFCl à la base de Schiff

Produits engagés

Base de Schiff	25 g
CF_2 = CFCl	4 l (excès : 1 l)
Sol. aqueuse de Triton B à 30 %	4 g
Acétone	50 cm3

Chauffage : une demi-heure à 100°. La pression monte à 25 at puis tombe à 3 at. Au dégazage, nous récupérons 1/2 l de CF_2 : CFCl

La solution réactionnelle versée dans de l'eau laisse déposer une masse semi liquide - semi solide qui est décantée, lavée à l'eau et hydrolysée telle quelle.

Hydrolyse : l'huile provenant de la réaction d'addition est hydrolysée par 150 cm3 HCl 1/10 puis entraînée à la vapeur d'eau. Nous entraînons 20 g d'une huile jaune qui est décantée, séchée, puis distillée.

Distillation : elle fournit :
6 g d'aldéhyde salicylique
10 g d'un liquide incolore présentant les critères suivants :

Critères : Eb : 122-123°/16 mm

n_D^{22} : 1,4872

d_4^{22} : 1,4036

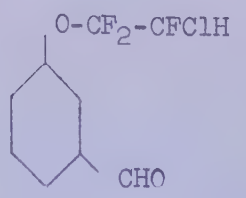
Analyse :

% Cl calculé	:	14,85
% Cl dosé	:	14,3
RM calculée	:	46,38
RM mesurée	:	48,8

Ce produit est identique à celui obtenu par addition directe du trifluorchloréthène à l'aldéhyde salicylique.

Le rendement est de : 32 %

2) Méta (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) benzaldéhyde



a) En solution alcoolique

Produits engagés

m hydroxybenzaldéhyde	20 g	(0,165 mole)
KOH	3 g	
alcool	50 cm3	
$CF_2 = CFCl$	4 l	(0,18 mole)

Chauffage et distillation : un chauffage de 4 heures à 120° fournit 4 g de produit d'addition. Rendement 11 %. Un chauffage de 2 heures à 150-160° fournit lors de la distillation 24 g d'un liquide incolore Rendement : 55 %.

Critères : Eb : 132°/15 mm

n_D^{22} : 1,4836

d_4^{22} : 1,4232

Analyse : formule brute : $C_9H_6O_2F_3Cl$

% Cl calculé	14,85
% Cl dosé	14,69
RM calculée	46,38
RM mesurée	47,9

Phénylhydrazone : la préparation est la même que pour le dérivé ortho

F : 76,5-77°

Analyse : formule brute : $C_{15}H_{12}O_2F_3ClN_2$

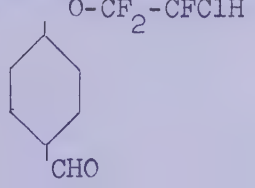
% Cl calculé	10,8
% Cl mesuré	10,7
% N calculé	8,54
% N mesuré	8,41

b) En passant par la base de Schiff

La réaction a été effectuée comme pour le dérivé ortho. Après entraînement à la vapeur, il reste dans le ballon une masse pâteuse noire.

L'huile verdâtre qui a été entraînée fournit à la distillation le produit d'addition attendu avec un rendement de 26 %. Le produit ainsi obtenu est absolument identique au produit obtenu par addition directe du trifluorchloréthène à l'aldéhyde métahydroxybenzoïque.

3) Para (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) benzaldéhyde



Produits engagés :

p hydroxybenzaldéhyde	20 g	(0,165 mole)
KOH	2,5 g	
alcool	40 cm3	
$CF_2 = CFCl$	4 l	(0,18 mole)

Chauffage : soit 4 heures à 100-110°; la pression passe de 16 at à 3 at et reste stable; soit 1 heure à 150-160°, la pression passe de 22 at à 3 at.

Distillation : nous obtenons une seule fraction de 18 g après un chauffage de 4 heures à 100-110° ou une fraction de 23 g après un chauffage de 1 heure à 150-160°. Les rendements sont respectivement de 46 et 53 %.

Critères : Eb : 132°/15 mm

n_D^{16} : 1,4895

d_4^{16} : 1,4195

Analyse : formule brute : $C_9H_6O_2F_3Cl$

% Cl calculé	14,85
% Cl dosé	14,80
RM calculée	46,38
RM mesurée	48,55

Phénylhydrazone : la préparation est la même que pour les dérivés ortho et méta.

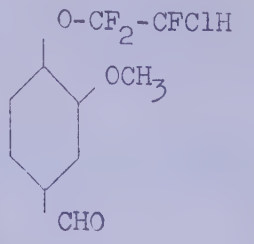
F : 97-98°

Analyse : formule brute : $C_{15}H_{12}OF_3ClN_2$

% Cl calculé	10,8
% Cl dosé	10,9
% N calculé	8,54
% N dosé	8,30

4) Trifluorchloréthyléther de la vanilline

(Trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) 4 (méthoxy) 3 benzaldéhyde



Produits engagés :

vanilline	20 g	(0,13 mole)
KOH	1 g	
alcool	50 cm3	
$CF_2 = CFCl$	3 l	(0,135 mole)

Chauffage : trois heures à 100-110°; la pression passe de 20 at à 3 at et se stabilise.

Distillation : une seule fraction d'un liquide incolore pesant 12 g.
Rendement : 34 %

Critères : Eb : 163°/15 mm

n_D^{20} : 1,5050

d_4^{20} : 1,4154

Analyse : formule brute : $C_{10}H_8O_3F_3Cl$

% Cl calculé	:	13,20
% Cl dosé	:	13,18
RM calculée	:	52,64
RM mesurée	:	54,95

Phénylhydrazone : la préparation a été la même que pour les trifluorchloréthoxybenzaldéhydes.

F : 96-97°

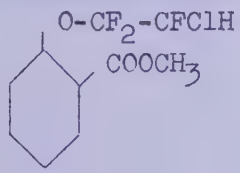
Analyse : formule brute : $C_{16}H_{14}O_2F_3ClN_2$

% Cl calculé	:	9,9
% Cl dosé	:	9,7
% N calculé	:	7,82
% N dosé	:	7,6

F) ADDITION DES DERIVES DES ACIDES HYDROXYBENZOIQUES. PASSAGE AUX ACIDES (TRIFLUORCHLORETHOXY) BENZOÏQUES. ADDITION DU HYDROXY 2 NAPHTOATE 3 d'ETHYLE

Rappelons que les essais d'addition d'hydroxyacides trifluorchloréthène se sont tous soldés par un échec. Nous récupérons généralement les produits engagés. Ceci est valable pour les trois acides hydroxybenzoïques et pour les acides hydroxynaphtoïques. Nous avons donc engagé les dérivés de ces acides. Les produits décrits ici ont déjà été préparés par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER à partir des acides (trifluorchloréthoxy) benzoïques qui eux ont été obtenus par oxydation des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes.

1) Ortho (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) benzoate de méthyle



Produits engagés :

salicylate de méthyle	32 g (0,21 mole)
KOH	2 g
acétone	60 cm3
$CF_2 = CFCl$	4,5 l (0,2 mole)

Chauffage : une demi-heure à 90-100°. La pression monte à 20 at puis retombe lentement à 5 at pour se stabiliser. Au dégazage, nous récupérons 1 litre de $CF_2 = CFCl$

Distillation : 17 g de têtes constituées d'ester de départ et contenant un peu de dérivé d'addition.

20 g d'un liquide incolore Eb : 132-134°/15
2 g d'un résidu indistillable.

Critères de la fraction centrale :

Eb : 132-134°/15 mm

n_D^{22} : 1,4730

d_4^{22} : 1,3968

Analyse de la fraction centrale :

formule brute : $C_{10}H_8O_3F_3Cl$

% Cl calculé	: 13,2
% Cl dosé	: 13,0
RM calculée	: 52,64
RM mesurée	: 53,76

Remarque : Ce produit a déjà été préparé par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER à partir de l'acide ortho (trifluorchloréthoxy) benzoïque et présente les critères suivants, identiques aux nôtres :

Eb : 134°/15 mm n_D^{22} : 1,4714 d_4^{22} : 1,397

Hydrolyse en acide : Elle est faite en chauffant à reflux pendant une heure 5 g d'ester dans 25 cm3 de potasse alcoolique 2N. Après refroidissement, nous diluons à l'eau et acidifions. L'acide organique qui précipite est filtré, lavé et recristallisé dans un mélange d'eau-alcool.

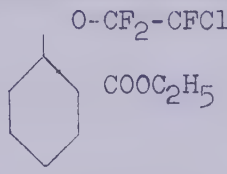
Nous obtenons ainsi :

l'acide ortho (trifluorchloréthoxy) benzoïque

identique au produit préparé par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER

Critères	F	F littérature (43)	F (mél.)
	79-79°5	78°5-79°	79°

2) Ortho (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) benzoate d'éthyle



Produits engagés : salicylate d'éthyle 20 g (0,12 mole)
KOH 1 g
acétone 40 cm3
$CF_2 = CFCl$ 2,5 l (0,12 mole)

Chauffage : 4 heures à 100-120°. La pression monte à 20 at puis tombe à 0 at

Distillation : une seule fraction pesant 16 g
Rendement : 49 %

Critères : notre produit		produit littérature (43)
Eb	: 139-140/15 mm	139°/15 mm
n_D^{22}	: 1,4676	1,4678
d_4^{22}	: 1,3405	1,341

Analyse : formule brute : $C_{11}H_{10}O_3F_3Cl$

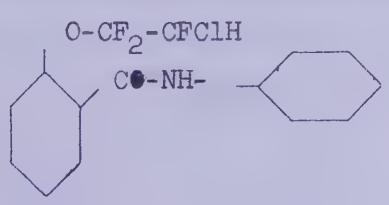
% Cl calculé	: 12,57
% Cl trouvé	: 12,56
RM calculée	: 57,26
RM trouvée	: 58,54

Hydrolyse en acide : se fait par la même méthode que pour l'ester méthylique.

Critères : notre produit	produit litt.	mélange
F : 79°	78°5 - 79°	79°

Ces produits sont donc identiques.

3) Ortho (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) benzanilide



Produits engagés :			
	salicylanilide	12 g	(0,056 mole)
	KOH	1 g	
	acétone	30 cm3	
	$CF_2 = CFCl$	2 l	(0,09 mole)

Chauffage : une heure à 100°. La pression monte à 20 at puis tombe à 0 at.
En versant la solution réactionnelle dans de l'eau, il se dépose un solide qui est filtré, lavé et recristallisé dans l'alcool.

Poids : 15 g Rendement : 81 %

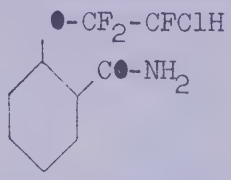
Critères :	notre produit	produit littér.	mélange
	F : 129-130°	128-129°	129-130

Analyse : formule brute : $C_{15}H_{11}C_2NF_3Cl$

% Cl calculé	:	10,77
% Cl dosé	:	10,76
% N calculé	:	4,25
% N dosé	:	4,30

Hydrolyse en acide : nous obtenons l'acide ortho (trifluorchloréthoxy) benzoïque, identique à celui préparé par J. LICHTENBERGER & A.M.GEYER et à ceux obtenus par hydrolyse des esters ortho (trifluorchloréthoxy) benzoïques.

4) ortho (trifluor 1-1-2 chlor 2 éthoxy) benzamide



Produits engagés :			
	salicylamide	30 g	(0,22 mole)
	KOH	2 g	
	acétone	60 cm3	
	$CF_2 = CFCl$	4,5 l	(0,21 mole)

Chauffage : une demi-heure à 90-100°. La pression monte à 15 at puis tombe à 0 at.
Le liquide réactionnel, versé dans de l'eau fournit 50 g d'un produit solide qui est lavé à l'eau et recristallisé dans de l'eau chaude.
Rendement : 90 %

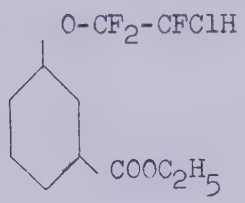
Critères :	notre produit	produit littér.	mélange
	F : 103-104°	103-104°	103-104°

Analyse : formule brute : $C_9H_7O_2NF_3Cl$

% Cl calculé	:	14,03
% Cl dosé	:	14,01
% N calculé	:	5,52
% N dosé	:	5,58

Hydrolyse : nous obtenons l'acide ortho (trifluorchloréthoxy) benzoïque identique à ceux obtenus soit par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER, ou à partir des esters ortho (trifluorchloréthoxy) benzoïques.

5) Méta (trifluorchloréthoxy) benzoate d'éthyle



Produits engagés :

méta hydroxybenzoate d'éthyle	20 g	(0,12 mole)
KOH	1 g	
acétone	50 cm3	
$CF_2 = CFCl$	3 l	(0,13 mole)

Chauffage : 45 minutes à 100°. La pression monte à 18 at puis tombe à 2 at.

Distillation : une seule fraction pesant 12 g. Dans les eaux-mères nous récupérons 5 g d'acide méta hydroxybenzoïque. Compte tenu de cette récupération, le rendement est de 47 %.

Critères :	notre produit	produit littérature
Eb	139-142°/15 mm	143/15 mm
n_D^{22}	1,4660	1,4659
d_4^{22}	1,335	1,333

Analyse : formule brute : $C_{11}H_{10}O_3F_3Cl$

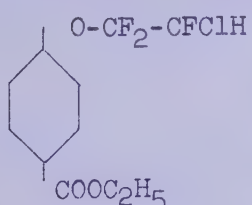
% Cl calculé	12,57
% Cl dosé	12,53
RM calculée	57,26
RM mesurée	58,65

Hydrolyse en acide : se fait de la même façon que pour le dérivé ortho. Nous obtenons :

l'acide méta (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy)- benzoïque

Critères :	notre produit	littérature	mélange
	F : 98-99°	98°5-99°	98-98°5

6) Para (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) benzoate d'éthyle



Produits engagés :

para hydroxybenzoate d'éthyle	20 g	(0,12 mole)
KOH	1 g	
acétone	40 cm3	
CF_2 =CFCl	2,8 l	(0,125 mole)

Chauffage : 4 heures à 100-120°. La pression monte à 20 at puis retombe à 2 at.

Distillation : une seule fraction d'un liquide incolore.
Rendement : 50 %

Critères :	notre produit	produit littérature
Eb :	146-148°/18 mm	144-145°/18 mm
n_D^{22} :	1,4701	1,4680
d_4^{22} :	1,337	1,338

Analyse : formule brute : $C_{11}H_{10}O_3F_3Cl$

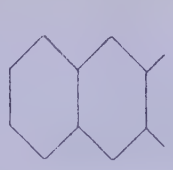
% Cl calculé	12,58
% Cl dosé	12,50
RM calculée	57,26
RM mesurée	58,75

Hydrolyse : s'effectue comme pour les dérivés ortho et méta.
Nous obtenons :

l'acide para (trifluorchloréthoxy) benzoïque

Critères :	notre produit	littérature	mélange
F :	162°	161°5	161°5

7) (Trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) 2 naphtoate 3 d'éthyle



Produits engagés :

hydroxy 2 naphtoate 3 d'éthyle	19 g	(0,088 mole)
potasse	2 g	
acétone	40 cm3	
CF_2 = CFCl	2,4 l	(0,1 mole)

Chauffage : une heure à 100°. La pression monte à 15 at, tombe à 5 at et se stabilise. Au dégazage nous récupérons un demi-litre de $CF_2=CFCl$

Distillation : une seule fraction d'un liquide jaune, pâteux, à côté d'un résidu indistillable assez important.
Poids : 10 g Rendement : 35 %

Critères : Eb : 197/16 mm

Analyse : formule brute : $C_{15}H_{12}O_3F_3Cl$

% Cl calculé : 10,5
% Cl trouvé : 10,2

Hydrolyse en acide(trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) 2-naphtoïque 3

Elle est faite par de la potasse alcoolique 2 N. Durée du chauffage : 30 minutes.

Après acidification, il précipite un solide jaunâtre. Recristallisé dans un mélange à 40 % d'alcool et 60 % d'eau, nous obtenons un solide grisâtre. Après trois recristallisations, le solide obtenu est blanc.

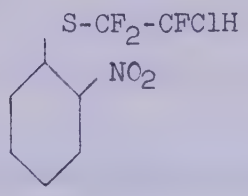
Critères : F : 142-143°

Analyse : formule brute : $C_{13}H_8O_3F_3Cl$

% Cl calculé : 11,65
% Cl dosé : 11,50

G) ADDITION DES SULFHYDRYLENITROBENZENES ET DU THIOSALICYLATE DE METHYLE

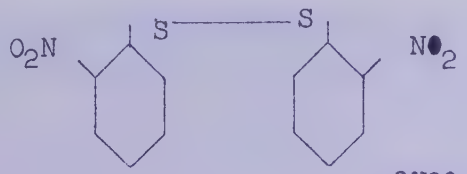
1) Orthonitro-phényl (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthyle) sulfure



a) Préparation de l'orthonitro (sulfhydryle) benzène

On traite de l'orthonitrochlorobenzène par une solution alcoolique de Na_2S_2 et l'on obtient :

le bis (orthonitrophényle) disulfure



avec un rendement de 70 % (46)

Ce dernier est réduit en solution alcoolique par le glucose en présence de soude et l'on obtient avec un rendement de 60 % le nitrothiol attendu (47). Comme ce dernier s'oxyde très rapidement à l'air en disulfure, il doit être engagé immédiatement dans la réaction d'addition.

b) Addition de $CF_2 = CFCl$

Produits engagés :

orthonitrosulfhydrylebenzène	10 g	(0,065 mole)
alcool	40 cm3	
KOH	0,5 g	
$CF_2 = CFCl$	2,5 l	(0,11 mole)

Chauffage : une demi-heure à 40-50°, puis une heure à 80°, puis une heure à 100°

Après dégazage, le liquide réactionnel versé dans de l'eau laisse déposer un solide et un liquide huileux. La couche aqueuse, ainsi que le solide sont extraits à l'éther. Le solide est pratiquement insoluble dans l'éther.

Distillation : la couche éthérée est séchée puis distillée. Nous obtenons 11 g d'un liquide jaunâtre. Rendement : 60 %.

Critères : Eb : 164°/15 mm

n_D^{20} : 1,5380

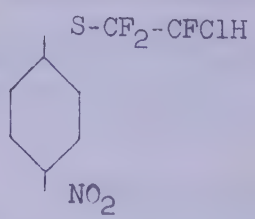
d_4^{20} : 1,5235

Analyse : formule brute : $C_8H_5NSO_2F_3Cl$

% Cl calculé	13,10	% Cl dosé	13,08
% N calculé	5,17	% N dosé	5,11
RM calculée	54,11	RM mesurée	55,78

Le rendement global à partir du nitrochlorobenzène est de 26 %.

2) Paranitrophényle (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthyle) sulfure



La réaction a été menée de la même façon que pour le dérivé ortho, mais la quantité de solide formée a été plus importante. A partir de 20 g, nous obtenons 5 g d'un liquide jaune.

Critères : Eb : 158°/15 mm

n_D^{22} : 1,5478

d_4^{22} : 1,575

Analyse : formule brute : $C_8H_5NSO_2F_3Cl$

% Cl calculé	: 13,10	% Cl dosé	: 13,05
% N calculé	: 5,17	% N dosé	: 5,10
RM calculée	: 54,11	RM mesurée	: 54,8

Rendement de l'addition : 15 %

Rendement global à partir du chloronitrobenzène : 9,5 %

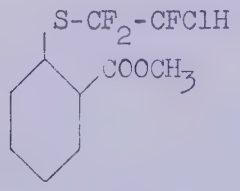
Remarques : a) Nous avons effectué 4 préparations de ces thioéthers sans que le rendement ne s'améliore.

b) Le solide que nous récupérons lors de chaque addition ne contient pas de chlore et a un point de fusion très élevé.

C'est probablement le disulfure correspondant au thiol de départ, qui s'est formé par oxydation.

c) Le dinitro 1-3 sulfhydryle 6 benzène n'a pas donné de produit d'addition mais uniquement du disulfure. Ceci est probablement dû à l'inhibition des groupes nitro.

3) Ortho (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthylsulfure) du thiosalicylate de méthyle



a) Préparation de l'acide thiosalicylique (48)

L'acide anthranilique est diazoté et le reste diazo remplacé par un reste disulfure en ajoutant une solution de Na_2S_2. L'acide dithiosalicylique ainsi obtenu est réduit en milieu alcalin par le glucose selon la méthode de Glaasz (49).

L'estérification a été faite en faisant passer de l'HCl gazeux dans une solution méthanolique d'acide thiosalicylique.

b) Addition de $CF_2 = CFCl$

Produits engagés :	thiosalicylate de méthyle	10 g (0,06 mole)
	potasse	0,5 g
	acétone	50 cm3
	$CF_2 = CFCl$	2,5 l (0,11 mole)

Chauffage : Nous chauffons lentement la bombe à 40° et nous remarquons que la température à l'intérieur passe rapidement à 55-60° pour retomber lentement. Nous chauffons alors une heure à 100°. La pression passe alors de 15 at à 3 at et reste stable.

Après dégazage et en versant la solution réactionnelle dans de l'eau, nous obtenons un liquide jaunâtre qui est distillé.

Distillation : une seule fraction pesant 14 g

Critères : Eb : 168°/22 mm

n_D^{20} : 1,5180

d_4^{20} : 1,4161

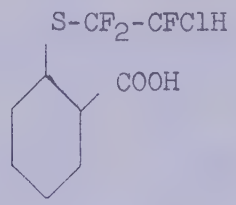
Analyse : formule brute : $C_{10}H_8SO_2F_3Cl$

% Cl calculé	:	12,47
% Cl dosé	:	12,10
RM calculée	:	58,8
RM mesurée	:	60,9

Rendement : 81 %

c) Passage à l'acide

ortho (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthylsulfure) de l'acide thiosalicylique



L'hydrolyse est faite par une solution 2N de potasse alcoolique Après acidification, le solide brun qui précipite est filtré, lavé et recristallisé dans un mélange eau-alcool.

Critère : F : 143-145°

Analyse : formule brute : $C_9H_6SO_2F_3Cl$

% Cl calculé	:	13,13
% Cl dosé	:	13,01

°

° °

CONSIDERATIONS SUR LES ETHERS TRIFLUORCHLORETHYLES

I - CONSTANTES PHYSIQUES -

L'introduction d'un reste CF_2-CFClH dans une molécule hydroxylée par formation d'éther, amène en général un abaissement du point d'ébullition,et surtout un abaissement très net du point de fusion. En général les éthers sont des liquides. L'abaissement de point d'ébullition s'amenuise quand le poids moléculaire du produit engagé augmente, mais l'abaissement du point de fusion est toujours très fort.

L'abaissement du point d'ébullition n'est pas un phénomène général, car certains produits comme l'aldéhyde salicylique ou l'orthohydroxyacétophénone ont des points d'ébullition anormalement bas qui sont dus à leur structure. Pour ces produits, l'éther trifluorchloréthylé bout à une température un peu plus élevée. Pour les dérivés méta et para, l'éther présente un abaissement de point d'ébullition très net.

Les éthers de l'acide salicylique et de ses isomères ont des points de fusion nettement plus bas que les hydroxydes de départ. Il en est de même pour la salicylamide et son éther. Des produits comme les isomères de l'aldéhyde salicylique, la parahydroxyacétophénone, l'α naphtol, les esters éthyliques des acides méta et parahydroxybenzoïques qui sont des solides ayant des points de fusion élevés, fournissent des éthers liquides.

II - ODEUR -

Par formation d'éthers trifluorchloréthylés, nous obtenons en général des produits odorants quand la molécule est peu substituée. Les éthers du phénol, des crésols, des xylénols, des halogénophénols sont très odorants. Dans ce cas l'odeur peut être attribuée à l'introduction du groupe éther. Pour des dérivés à poids moléculaire élevé ou substitués par des groupes amino ou nitro, l'odeur disparaît de plus en plus.

Nous avons additionné des produits qui sont odorants par eux-mêmes et nous avons fait les constatations suivantes :

- Le salicylate de méthyle qui a l'odeur de l'essence de Winter-Green donne un éther trifluorchloréthylé d'odeur analogue mais qui par évaporation laisse subsister une note de fleur d'oranger.

- L'eugénol, à odeur de girofle, donne un produit qui rappelle plutôt les esters.

- Le thymol, dont l'odeur de thym est assez prononcée, fournit un produit d'addition d'odeur analogue mais plus fine.

Les aldéhydes hydroxybenzoïques fournissent tous les trois des produits odorants, alors que seul l'aldéhyde salicylique est odorant.

L'aldéhyde trifluorchloréthylé en ortho a une odeur analogue à celle de l'aldéhyde de départ mais moins prononcée et tendant plutôt vers une note hydrocarbonée.

Le dérivé méta a une odeur de feuille et le dérivé para une odeur plus fleurie.

La vanilline, à odeur caractéristique, fournit un éther dont l'odeur est analogue, mais nettement moins prononcée.

Les thiols, comme on pouvait s'y attendre, perdent, par formation de l'éther, leur odeur désagréable et pénétrante.

III - REFRACTION ATOMIQUE DU FLUOR -

Alors que la majeure partie des éléments chimiques ont une réfraction atomique constante, celle du fluor est variable. On trouve dans la littérature toute une série de chiffres variant de 0,3 à 1,58 mais dont la majeure partie est voisine de l'unité. Nous avons pris comme réfraction atomique du fluor la valeur 1 pour le calcul des réfractions moléculaires et nous avons constaté que la réfraction moléculaire calculée était toujours inférieure à la réfraction moléculaire trouvée à partir de l'indice et de la densité. Dans nos produits, qui contiennent trois atomes de fluor, la réfraction atomique du fluor est supérieure à 1. Elle est en général comprise entre 1,3 et 1,5 mais il serait hasardeux d'admettre ces chiffres comme exacts, car dans les produits que nous avons préparés, nous sommes la plupart du temps en présence d'un système à liaisons multiples fixé sur un noyau benzénique. C'est le cas des aldéhydes, des cétones et des esters. Il se crée par conséquent un incrément dont nous n'avons pas tenu compte dans notre calcul.

o

o o

C H A P I T R E II

= PARTIE THEORIQUE =

I - INTRODUCTION -

La réaction de chlorométhylation, réalisée sur l'anisol ou le phénétol, fournit le produit chlorométhylé attendu avec de bons rendements; mais selon J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43), elle ne s'effectue pas sur le trifluorchloréthoxybenzène. Ces auteurs ont effectué toute une série d'essais selon différentes variantes et tous ont été négatifs. Ils attribuent l'échec de cette réaction à la désactivation du noyau par le reste trifluorchloréthoxy, désactivation qu'ils avaient déjà constatée maintes fois lors de leurs travaux.

Pour obtenir les dérivés chlorométhylés du trifluorchloréthoxybenzène, nous avons essayé deux méthodes :

a) la chloruration à chaud en présence de lumière des trifluorchloréthoxyméthylbenzènes, selon la réaction :

$$(C_2F_3ClH)\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} (C_2F_3ClH)\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2Cl + HCl$$

b) l'action de PCl_5 sur les alcools trifluorchloréthoxybenzyliques, selon la réaction :

$$(C_2F_3ClH)\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2OH + PCl_5 \longrightarrow (C_2F_3ClH)\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2Cl + POCl_3 + HCl$$

Signalons d'emblée que la chloruration directe ne fournit pas les produits attendus à l'état pur mais uniquement des mélanges plus ou moins riches en dérivés chlorés sur chaîne, à côté de dérivés chlorés au noyau et de produit de départ. Par contre, l'action de PCl_5 sur les alcools fournit les dérivés chlorométhylés attendus avec de bons rendements et à l'état pur.

II - RAPPEL SUR LA CHLORURATION DES CHAINES LATERALES ET SUR LE COMPORTEMENT DES DERIVES TRIFLUORCHLORETHYLES LORS DES OPERATIONS DE CHLORURATION

L'halogénation directe des dérivés aromatiques porteurs de chaînes latérales se fait de préférence dans la chaîne si l'on travaille en l'absence de catalyseurs qui favorisent la substitution sur le noyau ($FeCl_3$, Al, Fe, $AlCl_3$, I_2 etc..). La réaction du substitution sur chaîne est grandement facilitée par la présence de lumière actinique et par une température élevée. Malgré cela, on arrive pas à éviter complètement la formation de produits chlorés au noyau, mais la quantité formée est faible par rapport à celle du dérivé chloré en chaîne. La présence de PCl_5 favorise souvent la chloruration en chaîne. En général on contrôle la réaction soit en mesurant l'augmentation de poids du dérivé engagé, soit en mesurant la quantité de

chlore débitée, mais malgré cette précaution, on isole toujours à côté du produit monochloré attendu, les dérivés dichlorés et le produit de départ. Un grand nombre de travaux ont été consacrés à cette question; elle a été reprise récemment par P.G. HARNEY, F. SMITH, M. STACEY ET J.C. TATLOV (50) qui décrivent la chloruration photochimique des dérivés arylaromatiques. Ces auteurs constatent que la chloruration des chaînes latérales ne se fait pas aussi facilement que la chloruration au noyau et c'est seulement dans certains cas qu'ils sont arrivés à obtenir le produit désiré avec de bons rendements. Ils ont constaté en plus que la réaction n'était pas spécifique et ont isolé des produits chlorés en chaîne et même quelques fois des résines.

La chloruration d'éthers phénoliques a été étudiée par G.V. ASOLKAR & P.C. GUHA (51) qui font réagir le chlore en phase vapeur, en présence de lumière, avec l'anisol. Ces auteurs n'isolent pas de produits chlorés sur le groupe méthoxy mais uniquement un mélange de para et d'orthochloroanisol; par ailleurs, ils ont aussi étudié la chloruration des méthylanisols et méthylphénétols en phase vapeur en présence de lumière ultra-violette. Le groupe méthoxy n'a pas été touché et ils ont isolé :

- à partir de l'orthométhylanisol : 60 % d'ortho (chlorométhyl) anisol,
- à partir du métaméthylanisol : 25 % de méta (chlorométhyl) anisol,
- à partir du paraméthylanisol : 25 % de parachlorométhylanisol.

Ils ont isolé en outre le produit de départ, des dérivés chlorés au noyau et des résines.

L'orthométhylphénétol fournit le dérivé chlorométhylé avec un rendement de 75 % et le métaphénylphénétol le fournit avec un rendement 30 %. Ils n'ont pas engagé le paraméthylphénétol. Remarquons que ces auteurs ne donnent pas de résultats d'analyses. Ils comparent simplement les constantes physiques de leurs produits à ceux obtenus par d'autres auteurs à partir des alcools.

BARBER et ses collaborateurs (52) étudient, dans différents articles, la chloruration des éthers phénoliques et montrent qu'en présence de PCl_5 et à 200°, il est possible d'isoler des produits chlorés sur la chaîne éthérée mais toujours à côté de produits chlorés au noyau ou sur les chaînes latérales si le produit de départ en possède. Seul le monochloranisol fournit dans ces conditions le monochloro (chlorméthoxy) benzène.

J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43) ont étudié la chloruration du trifluorchloréthoxybenzène et ont constaté qu'il se formait en présence de lumière solaire et d'une lampe de 500 watts un produit hexachloré, par addition de chlore sur les doubles liaisons du reste benzénique. Le groupe trifluor-chloréthoxy qui porte encore un atome d'hydrogène n'a pas été substitué. Ce n'est qu'après un temps très long qu'ils arrivent à fixer un septième atome de chlore dans la molécule, soit substituant un atome d'hydrogène du noyau, soit substituant l'atome d'hydrogène du reste trifluorchloréthoxy. La question n'a pas été tranchée.

L'étude de la chloruration des éthers trifluorchloréthoxylés a été faite par PARK, GRIFFIN ET LACHER (40) puis par RAPP et ses collaborateurs (53), ceux-ci arrivent tous à la même conclusion : la chloruration se fait par paliers en attaquant d'abord les reste non fluoré; ce n'est qu'en dernier, quand tous les atomes d'hydrogène du reste non fluoré sont substitués que l'atome d'hydrogène du groupe fluoré est remplacé par un atome de chlore.

De l'examen de ces divers travaux, il ressort :

1) La chloruration photochimique des chaînes latérales portées par un reste benzénique ne se fait qu'avec de mauvais rendements et le produit obtenu est toujours souillé de produits polychlorés en chaîne comme au noyau ainsi que de produits de départ.

2) L'hydrogène du reste trifluorchloréthoxy n'est substitué qu'à partir du moment où tous les autres hydrogènes de la molécule ont déjà été remplacés.

III - CHLORURATION DES (TRIFLUORCHLORETHOXY) METHYLBENZENES

Nous avons effectué la chloruration des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes en présence de lumière à une température voisine de 200°, en vue de l'obtention des (trifluorchloréthoxy) (monochlorméthyl) benzènes, selon la réaction :

$$(C_2F_3ClH)O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow (C_2F_3ClH)\ O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2Cl + HCl$$

Nous avons effectué, sur chacun des trois isomères, deux séries de réactions :

a) une chloruration avec la quantité nécessaire de chlore pour obtenir le dérivé monochloré

b) une chloruration avec un défaut de chlore. Le produit brut, privé d'acide chlorhydrique, fournit à la distillation plusieurs fractions, sur lesquelles nous avons effectué un dosage de chlore total et un dosage de chlore labile. Le pourcentage de chlore total a été déterminé à la bombe de Parr, le pourcentage de chlore labile par ébullition avec une solution de soude alcoolique et dosage du chlorure de sodium formé par potentiométrie.

Sachant qu'un dérivé chlorométhylé de la forme $(C_2F_3ClH)O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2Cl$ présente un pourcentage de chlore total de 27,4 % et un pourcentage de chlore labile de 13,7 %, les dosages effectués sur les distillats nous permettent de déterminer les quantités de chlore fixées soit sur la chaîne, soit sur le noyau.

Malgré plusieurs distillations, il ne nous a pas été possible d'isoler un dérivé exclusivement chloré en chaîne, mais uniquement des fractions riches en ce produit qui est accompagné de dérivés chlorés au noyau.

Nous trouvons en général pour le pourcentage de chlore total, un chiffre voisin ou égal au chiffre théorique calculé pour un dérivé monochloré, mais un pourcentage de chlore labile inférieur au pourcentage calculé pour un dérivé monochloré en chaîne. Ceci prouve que la fraction examinée, qui distille dans un faible intervalle de température, ne contient que des dérivés ayant fixé un atome de chlore, mais qui sont constitués de dérivés chlorés au noyau et de dérivés chlorés en chaîne.

.../

Nous donnerons ici quelques chiffres obtenus sur des fractions riches en dérivés monochlorés sur chaîne. (Les dosages effectués sur d'autres fractions sont donnés dans la partie expérimentale).

1) Fraction de PE 113-114° obtenue à partir de l'ortho-(trifluorchloréthoxy) méthylbenzène

		% théorique pour un dérivé de la forme $(C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2Cl$.
% Cl total	: 27,4	27,4
% Cl labile	: 11,72	13,7

Conclusion :

Nous sommes en présence d'un mélange de dérivés monochlorés en chaîne et monochlorés au noyau.

2) Fraction de PE 122-123° obtenue à partir du méta (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène

% Cl total	: 28,8
% Cl labile	: 11,3

Conclusion :

Nous sommes en présence d'un mélange formé principalement de dérivés monochlorés en chaîne et au noyau mais contenant aussi des dérivés dichlorés.

3) Fraction de PE 120-125° obtenue à partir du para (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène

% Cl total	: 27,4
% Cl labile	: 12,3

Conclusion :

Nous sommes en présence d'un mélange de dérivés monochlorés en chaîne et monochlorés au noyau, où les premiers représentent à peu près 90 % de l'ensemble.

En conclusion : la chloruration photochimique à chaud des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène ne nous a pas permis d'isoler le dérivé chlorométhylé attendu, à l'état pur, mais uniquement des fractions riches en ce produit.

4) Traitement des fractions riches en (trifluorchloréthoxy)-chlorométhylbenzènes

Les fractions riches en chlore labile ont été chauffées à reflux pendant deux heures, en présence de soude alcoolique 2N. Le produit résultant de la réaction a été analysé. Par cette réaction il peut se former deux produits:

a) l'alcool (trifluorchloréthoxy) benzylique selon la réaction :

$$(C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2Cl + NaOH + C_2H_5OH \longrightarrow (C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2OH + NaCl + C_2H_5OH$$

b) le (trifluorchloréthoxy)(éthoxyméthyl) benzène selon la réaction :

$$(C_2F_3ClH)O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2Cl + NaOH + C_2H_5OH \longrightarrow (C_2F_3ClH)O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}OC_2H_5 + NaCl + H_2O$$

Les alcools (trifluorchloréthoxy) benzyliques sont des corps connus qui ont déjà été préparés par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43). Les diéthers sont inconnus.

Nous avons obtenu lors de ces réactions des liquides qui après deux rectifications distillent à température constante et présentent des critères physiques absolument différents de ceux des alcools. Le pourcentage de chlore dosé sur ces liquides correspond au pourcentage de chlore calculé pour le diéther. La recherches du groupe fonctionnel alcoolique a été négative. Nous avons donc obtenu lors de cette réaction les diéthers de la forme :

$$(C_2F_3ClH)O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5$$

Comparons leurs critères à ceux des alcools :

	Dérivé para		Dérivé méta		Dérivé ortho	
	Alcool$^+$	Diéther	Alcool$^+$	Diéther	Alcool$^+$	Diéther
Eb/mm	148°/15	129°5/12	148°/15	127°-127°5/12	149°/15	122°/12
n_D^t	1,4758 (22)	1,4615 (19)	1,4767 (20)	1,4616 (20)	1,4791 (21)	1,4635 (22)
d_4^t	1,390 (22)	1,2772 (19)	1,402 (20)	1,2892 (20)	1,406 (21)	1,2965 (22)
% Cl calc.	14,75	13,25	14,75	13,25	14,75	13,25
% Cl mes.	-	13,5	-	13,7	-	13,8

+ : l'alcool est connu : il a été préparé par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER par réduction des acides.

De ce tableau il ressort nettement que les produits obtenus ne sont pas les alcools. S'il y a une légère différence entre les pourcentages de chlore calculés et trouvés pour le diéther, ceci provient probablement de traces de dérivés chlorés au noyau qui n'ont pas été éliminés lors de la rectification et qui se trouvaient déjà dans le produit de départ.

Les réfractions moléculaires trouvées et calculées pour les diéthers concordent :

	RM calculé	RM trouvé
Dérivé ortho	57,25	57,72
méta	57,25	57,21
para	57,25	57,15

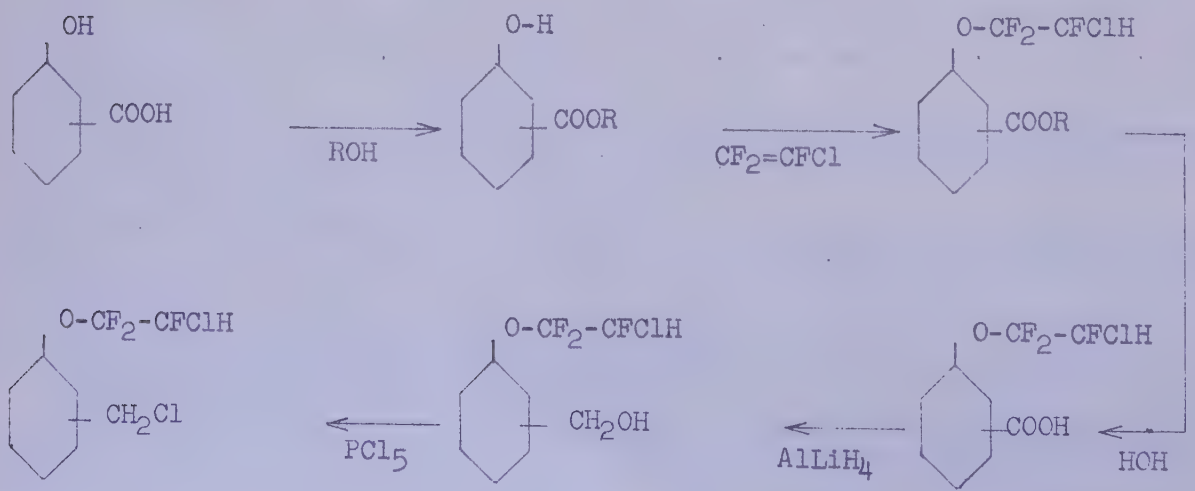
5) Préparation des (trifluorchloréthoxy) (monochlorométhyl)-benzènes à partir des alcools (trifluorchloréthoxy)-benzyliques

Une autre méthode d'obtention de dérivés chlorométhylés consiste à traiter les alcools primaires par un agent chlorant. Le plus employé de ces agents est le pentachlorure de phosphore. La réaction est la suivante :

$$R\text{-}CH_2OH + PCl_5 \longrightarrow R\text{-}CH_2Cl + POCl_3 + HCl$$

Cette méthode, à en juger par la littérature, est employée beaucoup plus souvent que la chloruration directe des groupes méthyle. Elle a l'avantage de fournir un produit bien défini n'étant pas accompagné de dérivés polychlorés et en série aromatique, de dérivés chlorés au noyau. Elle présente par contre l'inconvénient d'exiger comme produit de départ un alcool qui n'est pas toujours d'obtention facile ou qui ne se prépare qu'après un certain nombre de stades intermédiaires. C'est ce qui se présente dans notre cas. Pour obtenir les alcools (trifluorchloréthoxy) benzyliques, nous avons été obligés de réduire les acides trifluorchloréthoxybenzoïques qui, rappelons le, sont obtenus à partir des acides hydroxybenzoïques que l'on estérifie, additionne au trifluorchloréthylène, puis hydrolyse. La réduction est effectuée à l'hydrure d'Aluminium et de Lithium et a déjà été décrite par J.LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43).

La suite de réactions est schématisée de la façon suivante :



Par cette méthode nous obtenons les (trifluorchloréthoxy)(chlorométhyl) benzènes avec un rendement de 60 % à partir de l'alcool. Les produits ainsi obtenus sont des liquides incolores, d'odeur légèrement piquante. Il nous a donc été possible, par cette voie, d'obtenir les dérivés chlorométhylés recherchés. Malheureusement elle est très longue et le rendement total de ces diverses opérations faible.

6) Conclusion

Les (trifluorchloréthoxy)(chlorométhyl) benzènes peuvent être obtenus à l'état impur par chloruration à chaud en présence de lumière, des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes et à l'état pur par action de PCl_5 sur les alcools (trifluorchloréthoxy) benzyliques. Cette dernière méthode est très longue et sujette à de mauvais rendements à cause de la difficulté d'obtention des alcools de départ.

7) Essais d'obtention de nitriles à partir des dérivés chlorés des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes, par action de cyanure de potassium

Les fractions riches en chlore labile, provenant de la chloruration directe des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes ont été traitées par le cyanure de potassium, soit en milieu alcoolique, soit en milieu acétonique contenant un peu d'eau.

a) En milieu acétonique il ne s'effectue aucune réaction. Nous retrouvons le produit de départ inchangé.

b) En milieu alcoolique il se fait un important précipité de KCl, mais lors de la distillation du produit réactionnel, nous n'arrivons pas à isoler une fraction à point d'ébullition constant, mais uniquement des mélanges de produits chlorés qui ne contiennent d'ailleurs que très peu d'azote. Nous croyons qu'il s'est plutôt fait une hydrolyse des dérivés chlorométhylés, le cyanure de potassium agissant comme agent alcalin.

Ces investigations n'ont pas été poursuivies, les dérivés chlorométhylés purs étant d'obtention trop difficile.

o

o o

= PARTIE EXPERIMENTALE =

Nous examinerons successivement :

1) La chloruration des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes

2) L'action de la soude alcoolique sur les dérivés ainsi obtenus

3) La préparation des (trifluorchloréthoxy) (monochlorométhyl) benzènes à partir des alcools (trifluorchloréthoxy) benzyliques.

I - CHLORURATION DES (TRIFLUORCHLORETHOXY) METHYLBENZENES -

- Mode opératoire -

L'éther de départ, contenu dans un tube pyrex portant à sa base une plaque en verre fritté et à son sommet un condenseur à reflux, est irradié par une lampe de 500 watts qui sert en même temps de source calorifique. Quand la lampe est insuffisante pour chauffer le liquide réactionnel à 180-200°, nous ajoutons un réchaud électrique. Dans l'éther, chauffé à 160-180°, nous faisons barboter un courant de chlore sec de telle manière qu'il ne s'échappe au sommet de l'appareil que des vapeurs d'acide chlorhydrique. L'avancement de la réaction est suivi par la pesée du produit réactionnel, l'augmentation du poids étant une mesure de la quantité de chlore fixé. Nous avons effectué sur les trois isomères une chloruration avec la quantité de chlore nécessaire pour l'obtention d'un dérivé monochloré, et une chloruration avec un défaut de chlore d'environ 50 %. En fin de réaction, l'acide chlorhydrique contenu dans l'appareillage et dans le liquide est chassé par un courant de gaz carbonique.

Après refroidissement, le liquide réactionnel est distillé sous vide et les différentes fractions sont analysées au point de vue de leur teneur en chlore total et en chlore labile, ainsi qu'il a été dit précédemment.

A - Chloruration de l'ortho (trifluochloréthoxy) méthylbenzène -

1) Par un défaut de chlore

Nous avons engagé 80 g d'un dérivé trifluochloréthoxylé. Après 20 minutes, l'augmentation de poids était de 5 g, ce qui correspond à la fixation de 0,4 atomes de chlore par molécule de produit de départ. La température était de 160-180° pendant la durée de la chloruration.

Après distillation nous obtenons :

Fraction	Poids	Eb	Nature du produit
I	47 g	85-95°/12 mm	produit de départ
II	8 g	95-113°/12 mm	mélange de produit de départ et de produits chlorés
III	15 g	113-114°/12 mm	produit chloré
résidu	5 g	115°/12 mm	produits polychlorés et résines.

Analyse de la fraction III

Eb : 113-114°/12 mm

% Cl total : 27,4

% Cl labile: 11,75

le dérivé $(C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2Cl$ titre :

% Cl total : 27,4 % Cl labile : 13,7

le dérivé $(C_2F_3ClH)O-C_6H_4Cl-CH_3$ titre :

% Cl total : 27,4 % Cl labile : 0

Nous sommes donc en présence d'un mélange de dérivés monochlorés en chaîne et au noyau, où le premier représente 86 % en poids.

La fraction III ainsi examinée représente 20 % en poids par rapport à l'ensemble des fractions distillées.

2) Chloruration jusqu'à absorption d'un atome de chlore par molécule de (trifluorchloréthoxy) orthométhylbenzène

Nous avons chloré à 180°, 55 g de (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène jusqu'à augmentation de poids de 10 g. La distillation fournit :

Fraction	Poids	Eb	Nature de la fraction
I	5 g	87-113°/12 mm	têtes : produit de départ et produits chlorés
II	34 g	113-114°/12 mm	produits chlorés
III	23 g	114-116°/12 mm	produits chlorés
IV	3 g	116°/12 mm	résidu

Analyse de la fraction II

% Cl total : 29,2 théorie : 27,4

% Cl labile : 10,5 théorie : 13,7

Conclusion : mélange de produits monochlorés en chaîne et au noyau et de produits dichlorés.

En poids, les dérivés chlorés en chaîne représentent 77 %.

Analyse de la fraction III

% Cl total	:	30,7	théorie	: 27,4
% Cl labile	:	8,8	théorie	: 13,7

Conclusion : mélange de dérivés mono et dichlorés en chaîne et au noyau. Les dérivés chlorés en chaîne ne représentent plus que 64 % en poids. Ces deux fractions représentent respectivement 52 et 32 % en poids par rapport à l'ensemble des fractions.

3) Chloruration jusqu'à fixation d'un atome de chlore par molécule, en présence de PCl_5

46 g de (trifluorchloréthoxy) orthométhylbenzène sont chlorés jusqu'à fixation de 6 g de chlore en présence de 6 g de PCl_5.

Nous obtenons à la distillation :

Fraction	Poids	Eb/mm	Nature du produit
I	5 g	90-113°/12	produit de départ et produits chlorés
II	32 g	113°5-114°5/12	produits chlorés
III	14 g	117-118°/12	produits chlorés
IV	3 g	118°/12	résidu

Analyse de la fraction II

% Cl total	:	29,6	théorie	: 27,4
% Cl labile	:	10,3	théorie	: 13,7

Conclusion : mélange de produits monochlorés et dichlorés en chaîne et au noyau. Les produits chlorés en chaîne représentent 75 % de l'ensemble.

Analyse de la fraction III

% Cl total	:	31 %	théorie	: 27,4
% Cl labile	:	8,9 %	théorie	: 13,7

Conclusion : mélange de produits monochlorés et dichlorés en chaîne et au noyau. Les produits chlorés en chaîne ne représentent plus que 65 % de l'ensemble.

B - Chloruration du méta (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène -

1) Chloruration par un défaut de chlore

60 g de méta (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène sont chlorés jusqu'à augmentation de poids de 5 g ce qui correspond à la fixation de 0,6 atomes de chlore par molécule d'éther.

Nous obtenons à la distillation :

Fraction	Poids	Eb/mm	Nature du produit
I	17 g	90-120°/15	produit de départ et produits chlorés
II	41 g	120-125°/15	produits chlorés
III	7 g	125-130°/15	produits chlorés
IV	faible	130°/15	résidu

La fraction II redistillée donne :

Têtes	5 g	118-122°/15	produits chlorés
II_A	24 g	122-123°/15	produits chlorés
II_B	10 g	123°/15	produits chlorés

Analyse de la fraction II_A

% Cl total	: 28,8	théorie	: 27,4
% Cl labile	: 11,3	théorie	: 13,7

Conclusion : mélange de produits monochlorés en chaîne et au noyau et de traces de produits dichlorés.

2) Chloruration jusqu'à fixation d'un atome de chlore par molécule de méta (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène

105 g de méta (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène sont chlorés jusqu'à augmentation de poids de 16,8 g

La distillation donne :

Fraction	Poids	Eb/mm	Nature du produit
I	8 g	85-109°/15	produit de départ et dérivés chlorés
II	12 g	109-121°/15	
III	32 g	121/15	produits chlorés
IV	37 g	125-126°/15	produits chlorés
résidu	faible		

Analyse de la fraction III

% Cl total	: 29,4	théorie	: 27,4
% Cl labile	: 10,2	théorie	: 13,7

Conclusion : mélange de produits mono et dichlorés en chaîne et au noyau avec prédominance de produits monochlorés en chaîne.

Analyse de la fraction IV

% Cl total	: 30,2	théorie	: 27,4
% Cl labile	: 9,4	théorie	: 13,7

Conclusion : augmentation nette des produits dichlorés au noyau par rapport à la fraction précédente.

C - Chloruration du para (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène -

1) Chloruration par un défaut de chlore

57 g de para (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène sont chlorés jusqu'à augmentation de poids de 6 g ce qui correspond à la fixation de 0,6 atomes de chlore par molécule de produit engagé.

Nous obtenons à la distillation :

Fraction	Poids	Eb/mm	Nature du produit
Têtes	25 g	85-125°/12	produit de départ et traces de dérivés chlorés
I	25 g	123/12	produit chloré
II	7 g	125/12	produits polychlorés
résidu	faible		

Analyse de la fraction I

% Cl total	: 27,4	théorie	: 27,4
% Cl labile	: 12,3	théorie	: 13,7

Conclusion : mélange de dérivés monochlorés en chaîne et au noyau avec prédominance très nette du dérivé chloré en chaîne.

2) Chloruration jusqu'à fixation d'un atome de chlore par molécule de para (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène

66 g de para (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène sont chlorés jusqu'à augmentation de poids de 10,5 g.

Nous obtenons à la distillation :

Fraction	Poids	Eb/mm	Nature du produit
I	5 g	85-122°/12	produit de départ et traces de dérivés chlorés
II	20 g	122-125°/12	produits chlorés
III	35 g	125-128°/12	produits chlorés
IV	15 g	130-137°/12	produits chlorés
résidu	faible		

Analyse

	Fraction II	Frac.III	Frac. IV	Théorie
% Cl total	28,2	31	32,5	27,4
% Cl labile	11,6	10,4	9,6	13,7

Conclusion : toutes ces fractions sont des mélanges de dérivés mono et dichlorés en chaîne et au noyau. Plus le point d'ébullition augmente, plus la quantité de dérivés dichlorés au noyau augmente et la quantité de dérivés chlorés en chaîne diminue.

Les résultats de ces essais ont été groupés dans le tableau de la page 62.

II - ACTION DE LA SOUDE ALCOOLIQUE 2N SUR LES PRODUITS RESULTANTS DE LA CHLORURATION DES (TRIFLUORCHLORETHOXY)-METHYLBENZENES

A - Mode opératoire -

Les fractions riches en dérivés à chlore labile, c'est-à-dire celles qui contiennent en majeure partie les (trifluorchloréthoxy) (monochlorométhyl) benzène sont chauffées à reflux pendant une heure dans une solution alcoolique de soude caustique 2 N. Il se fait un important précipité de chlorure de sodium, preuve de l'attaque du reste chlorométhyle par la soude. En fin de réaction, nous diluons à l'eau et décantons la couche huileuse qui s'est formée. Après lavage à l'eau et séchage, elle est distillée puis rectifiée pour éliminer les dérivés chlorés au noyau qui n'ont pas été attaqués. Le distillat est analysé du point de vue de la teneur en chlore et comparé à l'alcool (trifluorchloréthoxy) benzylique correspondant que nous avons préparé par réduction des acides (trifluorchloréthoxy) benzoïques selon la méthode mise au point par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43). Il s'est avéré que les produits obtenus ne sont pas les alcools mais correspondent aux diéthers de la forme : $(C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2-O-C_2H_5$ qui se sont formés par la réaction suivante :

$$(C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2Cl + NaOH + C_2H_5OH \longrightarrow (C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2-O-C_2H_5 + NaCl + H_2O$$

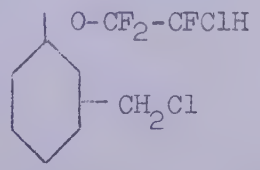
dans laquelle la soude alcoolique réagit comme l'alcoolate de sodium.

CHLORURATION DES (TRIFLUORCHLORETHOXY) METHYLBENZENES

A 160° - 200° EN PRESENCE DE LUMIERE

	PE/15 mm de la fraction examinée	% Cl total	% Cl labile	% dérivé chloré en chaîne	% en poids de la fraction examinée ensemble	
A) Dérivé ortho						
a) Chloruration partielle	113 - 114°	27,4	11,72	86	20	
b) Chloruration 1/1	113 - 114°	29,2	10,15	74	52	84
	114 - 116°	30,7	8,8	64	32	
c) Chloruration 1/1 en présence de PCl_5	113 - 115°	29,7	10,3	75	60	75
	117 - 118°	31	8,9	65	25	
B) Dérivé méta						
a) Chloruration partielle	122 - 123°	28,8	11,3	83	63	
b) Chloruration 1/1	125 - 126°	30,2	9,4	68,5	37	69
	126 - 131°	29,4	10,2	74	32	
C) Dérivé para						
a) Chloruration partielle	120 - 125°	27,4	12,3	90	40	
b) Chloruration 1/1	122 - 125°	28,2	11,6	85	26	92
	125 - 128°	31	10,4	76	46	
	130 - 137°	32,5	9,6	70	20	

Remarque : un dérivé de la forme



titre : 13,7 % de chlore labile
27,4 % de chlore total

B - Détail des opérations -

1) Action de la soude alcoolique sur le dérivé chloré du para (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène

Nous avons engagé 20 g de dérivé chloré titrant 27,4 % de chlore total et 12,3 de chlore labile alors que le (trifluorchloréthoxy) monochlorométhylbenzène pur titre 27,4 % de chlore total et 13,7 % de chlore labile.

La distillation fournit :

têtes	4 g	Eb	121°5 - 129°/12 mm
fraction I	14 g	Eb	129° - 130°/12 mm
résidu	2 g		

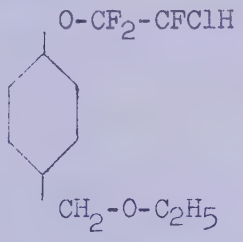
La fraction I redistillée titre : 13,5 % de chlore et distille à un point d'ébullition fixe de 129°5/12 mm.

Comparons le produit ainsi obtenu à l'alcool.

	Critères de l'alcool	Critères du produit
Eb	148°/15 mm	129°5/12 mm
n_D^t	1,4758 (22)	1,4616 (19°)
d_4^t	1,390 (22°)	1,2772 (19°)
aspect	visqueux	mobile
% Cl	14,75	13,5
action du Na à 40-50°	formation pâte dégagemt H_2	pratiquement pas d'action

Le produit obtenu n'est donc pas l'alcool para (trifluorchloréthoxy) benzylique.

Le pourcentage de chlore dosé sur notre produit correspond au pourcentage de chlore contenu dans le diéther de la forme $(HClF_3C_2)O-C_6H_4-CH_2-O-C_2H_5$ qui titre 13,25 % de chlore. De même, les réfractions moléculaires calculées (57,72) concordent. Nous avons donc obtenu le para (trifluorchloréthoxy) (éthoxyméthyl) benzène :



2) Action de la soude alcoolique sur le dérivé chloré provenant de l'ortho (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène

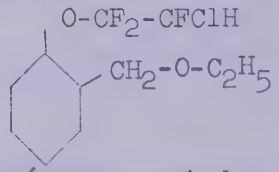
A partir d'une fraction titrant 27,4 % de chlore total et 11,72 % de chlore labile (pourcentages théoriques pour un (trifluorchloréthoxy) monochlorométhylbenzène : 27,4 et 13,7), nous arrivons, après traitement à la soude alcoolique et trois distillations successives du produit réactionnel, à isoler une fraction à point d'ébullition constant.

Comparons les critères de ce produit à ceux de l'alcool :

	Critères alcool	Critères produit
Eb	149°/15 mm	122°/12 mm
n_D^t	1,4791 (21°)	1,4635 (22°)
d_4^t	1,406 (21°)	1,2965 (22°)
% Cl	14,75	13,8
aspect	visqueux	mobile
action du Na à 40-50°	formation pâte dégagemt. H_2	pratiquement pas d'action

Le produit obtenu n'est donc pas l'alcool ortho (trifluorchloréthoxy) benzylique. Par contre le pourcentage de chlore contenu dans le diéther de la forme $(HClF_3C_2)O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5$ (13,25 %) est voisin de celui dosé (13,8). De même les réfractions moléculaires calculées (57,25) et trouvées (57,15) en considérant le diéther concordent.

Nous avons donc obtenu l'ortho-(trifluorchloréthoxy) (éthoxyméthyl) benzène.



3) Action de la soude alcoolique sur le dérivé chloré provenant du méta (trifluorchloréthoxy) méthylbenzène

Nous obtenons après deux distillations successives une fraction centrale de :

PE : 127 - 127°5/12 mm

Comparons ce produit à l'alcool :

	Critères de l'alcool	Critères du produit
Eb	148°/15 mm	127-127°5/12
n_D^{20}	1,4767	1,4616
d_4^{20}	1,402	1,2892
% Cl	14,75	13,7
aspect	visqueux	mobile
action du Na à 40-50°	masse pâteuse et dégagement de H_2	pratiquement sans action

Le produit obtenu n'est donc pas l'alcool méta (trifluorchloréthoxy) benzylique, mais présente un pourcentage de chlore voisin de celui présenté par le diéther de la forme :

$(C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2-O-C_2H_5$ 13,25 %

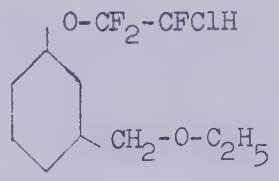
RM calculée pour le diéther : 57,25

RM mesurée : 57,21

La légère différence entre le pourcentage de chlore trouvé et le pourcentage de chlore calculé est probablement due à des traces de dérivés chlorés au noyau que nous n'avons pas pu éliminer complètement lors de la distillation.

Nous avons donc obtenu :

le méta (trifluorchloréthoxy) (éthoxyméthyl) benzène



III - PREPARATION DES (TRIFLUORCHLORETHOXY) (MONOCHLOROMETHYL) BENZENES A PARTIR DES ALCOOLS (TRIFLUORCHLORETHOXY) BENZYLIQUES

A - Mode opératoire -

15 g d'alcool sont mis en solution dans 100 cm3 d'éther anhydre et on ajoute par petites portions 12 g de PCl_5. La réaction est assez violente et exothermique et il faut refroidir l'ensemble au bain d'eau. Une fois la réaction terminée, la solution éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau froide, décantée, séchée et distillée. Sur le produit obtenu nous effectuons un dosage de chlore total et un dosage de chlore labile.

B - Produits obtenus -

a) A partir de l'alcool ortho

La distillation donne :

2 g de têtes Eb : 112-118°/15 mm

9 g fraction I Eb : 118°5-119°/15 mm

3 g résidu

Analyse de la fraction I

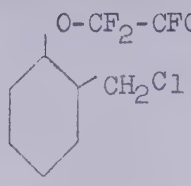
% Cl total 27,1 % Cl labile 13,8

Les pourcentages calculés pour le dérivé chlorométhylé attendu de la forme :

$(C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2Cl$ sont :

% Cl total 27,4 % Cl labile 13,7

Le produit est donc l'ortho (trifluorchloréthoxy) monochlorométhylbenzène



Ses critères physiques sont :

Eb 118°5-119°/15 mm

n_D^{19} 1,4820

d_4^{19} 1,4122

RM calculée : 51,69
RM trouvée : 51,88
Rendement : 56 %

b) A partir de l'alcool méta

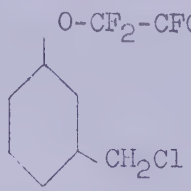
Nous obtenons à partir de 12 g d'alcool, à côté d'une légère tête et d'un résidu résineux, 8 g d'un liquide de PE : 124-125°/15 mm qui titre :

% Cl total : 26,8
% Cl labile : 13,9

Le méta (trifluorchloréthoxy) (monochlorométhylbenzène) titre :

% Cl total : 27,4
% Cl labile : 13,7

Nous avons donc obtenu le dérivé attendu, de la forme :



Ses critères sont :

Eb 124-125°/15 mm

n_D^{18} 1,4800

d_4^{18} 1,414

RM calculée : 51,69
RM mesurée : 52,05
Rendement : 62 %

c) A partir de l'alcool para

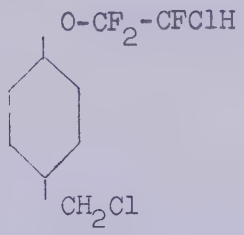
A partir de 4 g d'alcool, nous obtenons à côté d'un résidu visqueux, 4 g d'un liquide incolore de PE : 118-120°/12 mm qui titre :

% Cl total : 27,0
% Cl labile : 13,9

Les pourcentages de chlore calculés pour les dérivés de la forme $(C_2F_3ClH)O-C_6H_4-CH_2Cl$, sont :

% Cl total : 27,4
% Cl labile : 13,7

Le produit obtenu est donc le para (trifluorchloréthoxy) monochlorométhylbenzène.



Ses critères sont :

Eb 118°5-120°/12 mm

n_D^{22} 1,4772

d_4^{22} 1,3996

RM calculée : 51,69
RM mesurée : 52,31
Rendement : 53 %

°

° °

C H A P I T R E III

ETUDE DES PROPRIETES CHIMIQUES DES ORTHO ET PARA (TRIFLUORO 1-1-2 CHLORO 2 ETHOXY) ACETOPHENONES

I - ACTION DES AGENTS REDUCTEURS SUR LES ORTHO ET PARA (TRIFLUORO 1-1-2 CHLORO 2 ETHOXY) ACETOPHENONE

= PARTIE THEORIQUE =

1) Généralités

Suivant l'agent réducteur et le mode de réduction utilisé, on peut obtenir à partir d'une cétone, soit l'hydrocarbure, soit l'alcool, soit la pinacone. S'il existe plusieurs méthodes permettant d'accéder aux alcools ou aux pinacones, celles fournissant l'hydrocarbure et qui sont effectivement d'utilité pratique sont d'un nombre assez restreint.

C'est ainsi que ni les méthodes au phosphore rouge et à l'acide iodhydrique, ni les méthodes au sodium ni les méthodes aux métaux et aux acides ne sont d'un emploi facile et général.

C'est CLEMENSEN (54) (55) (56) qui, en utilisant le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique arrive à réduire aussi bien les cétones aliphatiques ou aliphatoaromatiques en hydrocarbures. Cette méthode est particulièrement intéressante car elle est la seule à être générale. Elle n'est concurrencée que par la méthode de réduction catalytique, selon SABATIER & SENDERENS modifiée par DARZENS (57) ou par la méthode de WOLFF-KISCHNER (57) qui consiste à réduire les cétones par l'hydrazine en présence d'alcalis.

La réduction en alcool ou pinacone se fait plus facilement. Nous nous bornerons à indiquer les méthodes appliquées aux cétones aliphatoaromatiques, celles-ci étant effectivement d'utilité pratique.

On peut réduire les cétones par le sodium, soit en milieu alcoolique selon la méthode de KLAGES-ALLENDORF (59)(60), soit en milieu éthéré en présence d'eau selon la méthode de WISLICENIUS (61), soit en milieu d'alcool amylique (62).

Les méthodes utilisant l'amalgame de sodium sont d'un emploi plus restreint et fournissent principalement la pinacone.

La réduction par le zinc en milieu alcalin ou en milieu acide se fait aussi.

Lors de la réduction des cétones il se forme toujours en produit secondaire la pinacone. En série aliphatique, avec les agents alcalins, elle se forme presque exclusivement, alors qu'en série aliphato-aromatique, elle se forme en moindre quantité. Les agents acides provoquent la formation de pinacone en série aliphato-aromatique à peu près complètement. Quelques fois, en milieu acide, les pinacones peuvent se transformer en pinacolines (63).

Une méthode relativement récente consiste à réduire la cétone en milieu méthanolique par le magnésium selon les indications de ZECHMEISTER ET ROM (64). Ces auteurs obtiennent par cette voie le para méthoxy (hydroxy 2' éthyl) benzène à partir de la para méthoxyacétophénone avec un rendement de 47 % à côté de produits de point d'ébullition élevé.

2) Réduction des ortho et para (trifluorchloréthoxy) acétophénones

Les trifluorchloréthoxyacétophénones préparées par addition du trifluorchloréthène aux hydroxyacétophénones ont été mis en réaction avec divers agents réducteurs, en vue de l'obtention du carbinol ou du carbure correspondant.

Pour accéder au carbinol, nous avons d'abord essayé la méthode de KLAGES-ALLENDORF ainsi que la variante de WISLICENIUS. (Réduction par le sodium en milieu alcoolique ou éthéré en présence d'eau). Nous avons isolé lors de ces essais et ceci pour le dérivé ortho ainsi que pour le dérivé para des traces de carbure, des traces de produit de départ à côté d'une importante masse visqueuse jaune. En effet, lors de la distillation, il passe d'abord quelques gouttes d'un liquide incolore, mobile, à odeur anisée, qui s'est avéré avoir les mêmes critères que l'hydrocarbure préparé par ailleurs. Il distille ensuite une fraction intermédiaire présentant les mêmes critères que le produit de départ et sur laquelle nous sommes arrivés à mettre en évidence la fonction cétonique, par réaction avec la phénylhydrazine. Il reste alors au fond du ballon une masse jaune visqueuse qui malgré plusieurs essais de recristallisation ne s'est pas mise sous forme solide. Cette masse visqueuse, d'après l'analyse, est probablement la pinacone qui s'est formée en majeure partie lors de la réduction de la cétone par le sodium. Nous n'avons pas poussé nos investigations dans cette voie, car nous avions en vue la préparation du carbinol. Ce dernier, nous l'avons obtenu en employant la méthode de réduction au magnésium en solution méthanolique. Il se fait à partir des ortho (trifluorchloréthoxy) (hydroxy 2' éthyl) benzène avec un rendement de 40 % et le para (trifluorchloréthoxy) (hydroxy 2' éthyl) benzène avec un rendement de 30 %.

La réaction est :

$$(C_2F_3ClH)O\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2(H) \xrightarrow[CH_3OH]{Mg} (C_2F_3ClHO)\text{-}C_6H_4\text{-}CH(OH)CH_3$$

A côté du carbinol, il se forme une masse visqueuse jaune qui, vu sa teneur en chlore, correspond à la pinacone.

La réduction des (trifluorchloréthoxy) acétophénones jusqu'au stade carbure a été faite par la méthode de CLEMMENSEN, qui seule est d'un emploi pratique dans notre cas. Les réductions ont été faites soit avec du zinc en grains, soit avec de la laine de zinc, qui ont été préalablement amalgamés par une solution de chlorure mercurique à 5 %. La durée de la réaction est de 6 à 8 heures jusqu'à disparition complète du zinc. Par cette méthode nous

avons obtenu le carbure attendu avec un rendement de 15 à 20 % en utilisant la laine de zinc. Il se forme dans les deux cas une masse visqueuse jaune, qui distille dans un intervalle de température très restreint et qui semble être la pinacone, qui peut se former lors de la réduction des cétones par le zinc non amalgamé en milieu acide. Les dosages de chlore pour ce produit correspondent au taux de chlore contenu dans la pinacone. Nous n'avons pas poussé plus loin les analyses de ce produit.

En conclusion : la réduction au magnésium des (trifluorchloréthoxy) acétophénones ortho et para fournit les alcools secondaires et la réduction au zinc amalgamé les carbures correspondants. Ces produits sont toujours accompagnés de substances à point d'ébullition élevé, probablement la pinacone.

°

° °

= PARTIE EXPERIMENTALE =

I - REDUCTION DES TRIFLUORCHLORETHOXYACETOPHENONES EN CARBINOL -

A - Réduction par le sodium -

Nous avons utilisé deux modes opératoires différents :

- La méthode de KLAGES-ALLENDORF (Méthode A) -

La cétone (à peu près 10 à 15 g) est dissoute dans de l'alcool absolu. On ajoute alors sous agitation le double de la quantité nécessaire en sodium pour faire la réduction. Quand la réaction est terminée, on ajoute de l'eau, puis on fait passer du CO_2. Il se forme une masse solide très difficile à dissoudre. On ajoute alors de l'eau et de l'acide sulfurique 2N jusqu'à neutralité. L'huile qui précipite est décantée et les eaux-mères sont extraites à l'éther. Après séchage au sulfate de sodium on distille.

- La méthode de WISLICENIUS (Méthode B) -

La cétone est dissoute dans de l'éther et on ajoute la même quantité d'eau, puis un excès de sodium en petites parcelles tout en maintenant une bonne agitation. En fin de réaction la couche éthérée est décantée, séchée et distillée.

1) Réduction de l'orthotrifluorchloréthoxyacétophénone

Méthode A - Nous avons engagé : 12 g de cétone
100 cm3 d'alcool
10 g de sodium

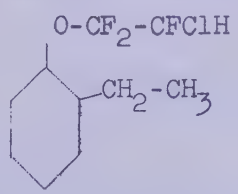
Nous avons obtenu :

1 g d'un liquide incolore à odeur anisée de PE 86-100°/12 mm (majeure partie à 89/12 mm)

n_D^{25} : 1,4638

% Cl calculé pour le carbure 14,90
% Cl trouvé pour le carbure 14,60

Ce produit est le carbure de la forme :



car il présente les mêmes critères que le carbure préparé par réduction de l'orthotrifluorchloréthoxyacétophénone par la méthode de CLEMMENSEN. Ce dernier a un :

PE : 89°/12 mm

n_D^{25} : 1,4640

- 1 g d'un liquide de PE : 100-135°/12 mm, constitué en majeure partie de produit de départ, car il réagit avec la paranitrophénylhydrazine.

- 3 à 4 g d'un résidu pâteux de point d'ébullition élevé, probablement la pinacone :

% Cl calculé pour la pinacone : 14,01
% Cl trouvé : 13,90

Méthode B - Nous avons engagé : 10 g de cétone
25 cm3 d'éther
50 cm3 d'eau
3 g de Na

Nous obtenons :

- quelques gouttes d'un liquide de PE : 75-136°/15 contenant probablement un peu de carbure

- une fraction de 4 g de PE 136°5/15 mm

n_D^{20} : 1,4802 d_4^{20} : 1,3540

Les critères de ce liquide sont semblables à ceux du produit de départ. Il réagit avec la paranitrophénylhydrazine. C'est donc la cétone de départ.

- un résidu pâteux, probablement la pinacone

% Cl calculé pour la pinacone 14,01
% Cl dosé 13,85

2) Réduction de la paratrifluorchloréthoxyacétophénone

Méthode A - Nous avons engagé : 10 g de cétone
100 cm3 d'alcool
80 g de sodium

Nous obtenons :

- 2 g de têtes PE 94-100°/12 mm

n_D^{20} 1,4555

d_4^{20} 1,2525

% Cl trouvé : 14,75 % Cl calculé pour le carbure : 14,9

Ce produit est identique au carbure obtenu par réduction de la cétone au zinc amalgamé qui a un :

PE : 96°/12 mm

$n_D^{20,5}$: 1,4565

$d_4^{20,5}$: 1,2519

- 4 g d'un liquide de PE 143°/12 mm présentant des critères identiques à ceux du produit de départ et réagissant avec la paranitrophénylhydrazine. C'est donc la cétone de départ.

- un résidu pâteux qui est probablement la pinacone

% Cl calculé pour la pinacone : 14,01
% Cl dosé : 14,15

Méthode B - Nous avons engagé : 20 g de cétone
100 cm3 d'éther
100 cm3 d'eau
6 g de sodium

Nous obtenons :

- 1 g de têtes, probablement des traces de carbure

- 6 g d'un liquide de PE : 141°/12 mm, présentant tous les critères physiques du produit de départ et réagissant avec la paranitrophénylhydrazine. C'est la cétone de départ.

- un résidu pâteux de PE élevé, étant probablement la pinacone

% Cl calculé pour la pinacone 14,01
% Cl dosé 13,90

B - Réduction par le magnésium -

10 g de cétone sont mis en solution dans 200 cm3 de méthanol. On ajoute alors 5 g de magnésium. L'attaque du magnésium, lente au début, devient de plus en plus rapide et exothermique. Il faut refroidir le ballon au bain d'eau. En fin de réaction, on chauffe jusqu'à légère ébullition du méthanol. Après 2 heures 30, le magnésium a entièrement disparu. On chasse alors par distillation à peu près 60 % du méthanol et hydrolyse le restant par de l'eau et de l'acide acétique 2 N.

Il précipite une huile brune qui est séchée et distillée.

Nous obtenons :

1) Pour l'orthotrifluorchloréthoxyacétophénone

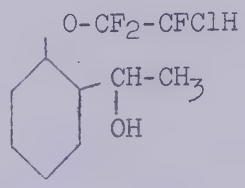
- 4 g d'une fraction de PE : 135°/15 mm, légèrement rosâtre.

n_D^{25} : 1,4735

d_4^{25} : 1,3312

% Cl calculé pour le carbinol	13,9
% Cl trouvé	13,5
RM calculée pour le carbinol	52,51
RM trouvée	53,66

Nous avons donc obtenu le carbinol attendu, ayant la formule :



Le rendement est de 40 %

- un important résidu indistillable qui est probablement la pinacone

% Cl calculé pour la pinacone	14,01
% Cl dosé	13,85

2) Pour la paratrifluorchloréthoxyacétophénone

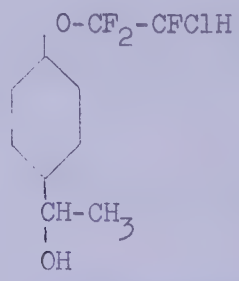
- 3 g d'un liquide de PE : 146-147°5/15 mm

n_D^{22} : 1,4751

d_4^{22} : 1,3250

% Cl calculé pour le carbinol	13,9
% Cl trouvé	13,7
RM calculée pour le carbinol	52,51
RM trouvée	54,05

Nous avons donc obtenu le carbinol attendu ayant la structure :

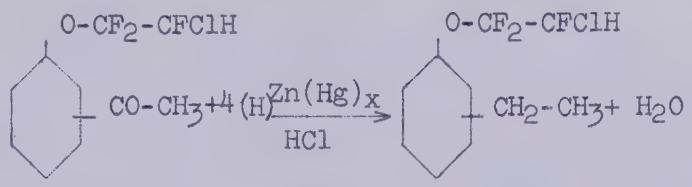


Rendement : 30 %

- un résidu pâteux qui est probablement la pinacone

II - REDUCTION DES TRIFLUORCHLORETHOXYACETOPHENONES EN CARBURE -

La réaction a été effectuée selon la méthode de CLEMMENSEN. Le schéma réactionnel est le suivant :



Nous avons engagé : 20 g de cétone
50 g de zinc en grains
amalgamé dans 200 cm3 d'une solution de $HgCl_2$ à 5 % - 250 cm3 HCl 1/2

On chauffe ce mélange à reflux pendant 6 heures. La majeure partie du zinc est alors passée en solution. Nous décantons la couche huileuse et nous la séchons sur $CaCl_2$. Cette huile a une odeur d'anis.

La distillation donne :

a) pour la paratrifluorchloréthoxyacétophénone :

- 3 g d'un liquide incolore de PE 95°/12 mm, à odeur d'anis
- 10 g d'un liquide visqueux de PE 252°/12 mm

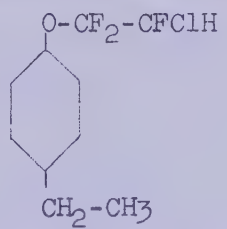
Analyse de la fraction de PE : 95°/12 mm

$n_D^{20,5}$: 1,4565

$d_4^{20,5}$: 1,2519

RM calculée pour le carbure : 50,99
RM mesurée : 51,05
% Cl calculé pour le carbure : 14,9
% Cl dosé : 14,8

Nous avons donc obtenu le carbure attendu ayant la structure suivante:

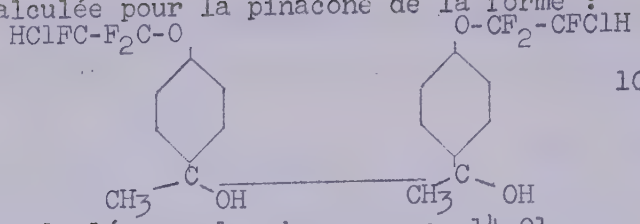


Analyse de la fraction de PE : 252°/12 mm

n_D^{22} : 1,5041 d_4^{22} : 1,3965

RM mesurée : 107,5

RM calculée pour la pinacone de la forme :



102,8

% Cl calculé pour la pinacone : 14,01
% Cl dosé 13,95

Le rendement en carbure est de 16 %
Le rendement en pinacone est de 50 %

b) Pour l'orthotrifluorchloréthoxyacétophénone

- 1,5 g d'un liquide incolore de PE : 89°/12 mm
- 6 g d'une pâte visqueuse de PE : 225-227°/12 mm
- un important résidu indistillable.

Analyse du liquide

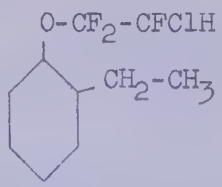
n_D^{25} : 1,4640

d_4^{25} : 1,2595

RM calculée pour le carbure de la forme : $C_2F_3ClHO-C_6H_4-CH_2-CH_3$ 50,98

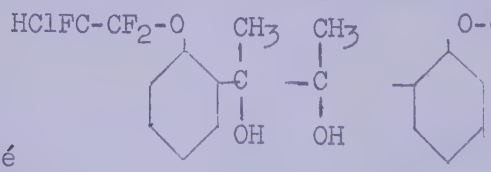
RM mesurée 51,11
% Cl calculé pour le carbure 14,90
% Cl dosé 14,75

Nous avons donc obtenu le carbure attendu ayant la structure suivante :



Analyse de la pâte

% Cl calculé pour la pinacone de la forme :



14,01

% Cl dosé 14,00

Une deuxième série d'essais effectués avec la laine de zinc amalgamée au lieu de la grenaille a fourni 4 g de carbure à partir de 10 g de cétone, ce qui fait un rendement de 42 %.

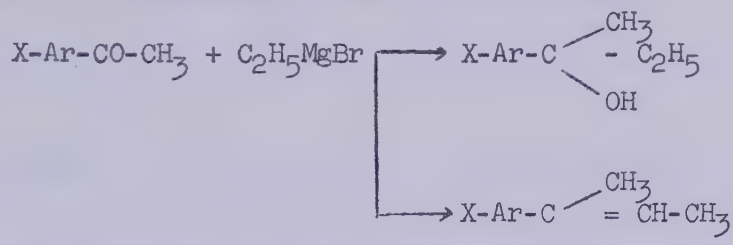
II - ACTION DU BROMURE d'ETHYLMAGNESIUM SUR LES ORTHO ET PARATRIFLUORCHLORETHOXYACETOPHENONES ET SUR LA PARATRIFLUORCHLORETHOXYBENZOPHENONE

= PARTIE THEORIQUE =

L'action de l'iodure d'éthylmagnésium sur l'acétophénone fournit selon KLAGES (65) l'alcool tertiaire attendu mais en chauffant le complexe magnésien pendant 5 heures au bain-marie, après avoir chassé l'éther, il obtient le dérivé non saturé par élimination d'une molécule d'eau. A partir de la paraméthoxyacétophénone, le même auteur obtient directement le dérivé non saturé (66). Il ne semble pas que les orthométhoxy ou éthoxyacétophénones aient été engagées.

La benzophénone et les para méthoxy et éthoxybenzophénones fournissent par réaction avec le bromure d'éthylmagnésium le dérivé non saturé (67)(68).

Il y a donc deux possibilités pour ces réactions : l'obtention de l'alcool et l'obtention du dérivé non saturé :



Les dérivés non saturés réagissent avec le brome à froid en milieu de CS_2 pour donner :

- dans le cas des acétophénones un dérivé dibromé (66)

- dans le cas des benzophénones, un dérivé monobromé. Le dérivé dibromé, formé intermédiairement est instable et il se fait un dégagement de HBr (67) (68). La réaction avec le brome n'est pas un critère absolu de la non-saturation car KLAGES a montré que des dérivés saturés comme l'éthylbenzène, le métaxylène, le pseudocuménol, le paracymol, etc... étaient capables de décolorer une solution chloroformique de brome en 10 à 20 secondes.

Nous avons fait réagir avec C_2H_5MgBr, les ortho et para trifluorchloréthoxyacétophénones, ainsi que la paratrifluorchloréthoxybenzophénone.

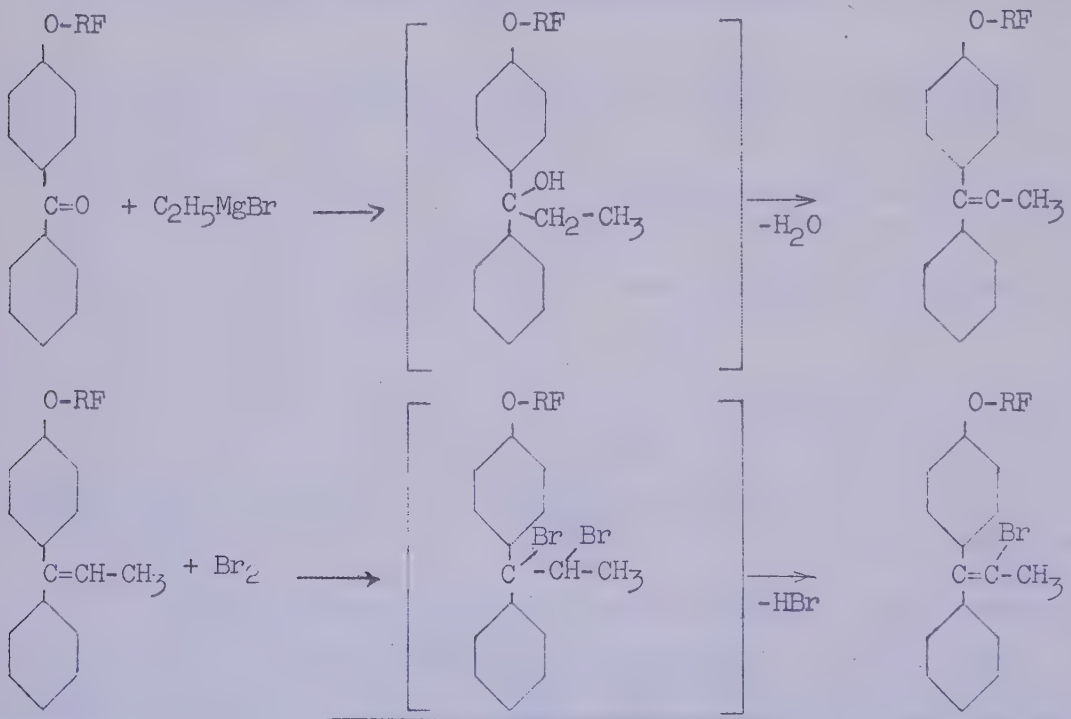
Les acétophénones trifluorchloréthoxylés ont fourni l'alcool tertiaire attendu, la benzophénone trifluorchloréthoxylée le dérivé non saturé (voir partie expérimentale).

Il est à remarquer que les alcools obtenus à partir des trifluorchloréthoxyacétophénones décolorent assez rapidement le brome en milieu de CS_2 ou de $CHCl_3$.

La fixation du brome se fait probablement sur le reste aliphatique par substitution. En effet, la fixation du brome, rapide au début, devient assez lente après addition du tiers de la quantité nécessaire pour faire le dérivé d'addition. Pourtant il est possible de fixer plus du double de la quantité calculée pour saturer une double liaison et ceci à froid, en l'espace de 10 à 15 minutes. Il se fait aussi un important dégagement d'acide bromhydrique.

La bromuration en milieu CS_2 ou $CHCl_3$ du produit résultant de l'action de C_2H_5-MgBr sur la paratrifluorchloréthoxybenzophénone se fait très rapidement tout en laissant échapper lors de l'évaporation du solvant, de l'acide bromhydrique. Le produit bromé obtenu correspond par les dosages des halogènes à un dérivé monochloré-monobromé non saturé.

Il s'est fait la série des réactions suivantes :



(ORF=O-CF_2-CFClH)

= PARTIE EXPERIMENTALE =

1) Réaction entre la trifluorchloréthoxy-orthoacétophénone et le bromure d'éthylmagnésium

Nous ajoutons à un excès de bromure d'éthylmagnésium dans 50 cm3 d'éther, 10 g de trifluorchloréthoxyacétophénone dans 30 cm3 d'éther. La réaction est assez violente et il faut refroidir au bain d'eau. On laisse alors reposer la solution réactionnelle une demi-heure puis on hydrolyse à l'eau froide puis à l'acide sulfurique 2N.

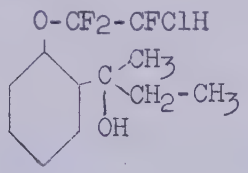
La couche éthérée est décantée et les eaux-mères extraites à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium, nous chassons l'éther et distillons le résidu sous vide. Nous obtenons après quelques gouttes de tête, 8 g d'un liquide incolore présentant les critères suivants :

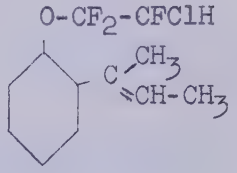
PE : 134°/15 mm

n_D^{22} : 1,4780

d_4^{22} : 1,2765

Comme nous l'avons déjà signalé, il a pu se former deux corps :

l'alcool : 

et le carbure non saturé. 

Les pourcentages en chlore sont :

pour l'alcool : 12,55 pour le carbure : 13,40

Nous avons dosé : 12,45 % - 12,40 % et 12,50 %

Les réfractions moléculaires calculées sont :

pour l'alcool : 61,75 pour le carbure : 50,75

Nous avons trouvé les valeurs suivantes en considérant soit l'alcool, soit le carbure :

pour l'alcool : 62,66 pour le carbure : 58,60

Nous constatons donc :

a) que le pourcentage de chlore dosé correspond au pourcentage de chlore contenu dans l'alcool,

b) que la RM calculée pour l'alcool et celle mesurée pour l'alcool sont en concordance alors que celle trouvée en considérant le carbure est manifestement trop faible car il devrait y avoir en plus une exaltation due à la conjugaison des doubles liaisons.

Il est donc très probable que c'est le carbinol qui a été formé et que la deshydratation n'a pas eu lieu.

2) Action de la paratrifluorchloréthoxyacétophénone sur le bromure d'éthylmagnésium

La réaction est effectuée de la même manière que pour le dérivé ortho et nous obtenons à partir de 10 g de cétone :

- 8 g d'un produit liquide incolore présentant les critères suivants :

PE : 144-148°/15 mm

n_D^{22} : 1,4790

d_4^{22} : 1,2666

% Cl : 12,40 - 12,55 - 12,70

D'après les dosages de chlore, ce produit serait donc l'alcool qui a un pourcentage de chlore de 12,55 et non pas le carbure non saturé qui titre 13,45 %.

RM calculée pour l'alcool 61,75
RM trouvée pour l'alcool 63,20

Pour le carbure, la RM calculée est de 59,75, la RM trouvée 59,25 valeur trop faible, car il devrait y avoir une assez importante exaltation due à la conjugaison des doubles liaisons.

3) Réaction entre la para trifluorchloréthoxybenzophénone et le bromure d'éthylmagnésium

20 g de benzophénone dans 50 cm3 d'éther sont ajoutés g à g à une solution de bromure d'éthylmagnésium dans 50 cm3 d'éther. La réaction est assez violente et il se forme intermédiairement une coloration rouge qui disparaît après quelques secondes.

En fin de réaction, nous chauffons 5 minutes à reflux, laissons refroidir et hydrolysons par de l'acide sulfurique N/5 jusqu'à clarification complète. Nous décantons la couche éthérée et nous la séchons sur $CaCl_2$.

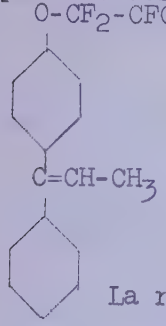
La distillation donne une seule fraction de poids 17 g à odeur légèrement sucrée. Les critères sont les suivants :

PE : 175°/0,2 mm

n_D^{19} : 1,5376

d_4^{19} : 1,2760

Ce produit décolore immédiatement le brome en milieu CS_2. La RM calculée pour le dérivé non saturé de la forme :



est de 79,245

La réfraction moléculaire trouvée est de 80,00

Pour le carbinol, nous avons une RM calculée de 81,236 et la réfraction moléculaire trouvée est de 84,40, ce qui est une valeur manifestement trop forte.

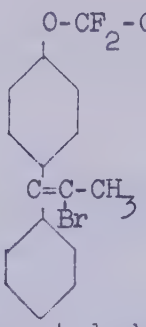
Le dérivé ainsi obtenu a été bromé à froid, par la quantité calculée de brome pour faire une addition complète en milieu chloroformique.

Nous avions constaté un dégagement d'acide bromhydrique. Après avoir chassé le chloroforme, nous distillons et obtenons un liquide visqueux de :

PE : 181-183°/1,5 mm

n_D^{19} : 1,5600

d_4^{19} : 1,5011

RM calculée pour  est de 86,94

RM trouvée : 87,35

Les pourcentages de chlore et de brome calculés sont respectivement de 8,75 et 19,7 et ceux dosés de 8,90 et 20,0.

Nous sommes donc en présence d'un dérivé monobromé non saturé obtenu par addition d'une molécule de brome suivie d'élimination d'une molécule de HBr. Le dérivé engagé était par conséquent un dérivé non saturé. La réaction entre la para trifluorchloréthoxybenzophénone et le bromure d'éthylmagnésium fournit donc le dérivé non saturé comme cela se fait pour les benzophénones méthoxylées ou éthoxylées.

III - OXYDATION DES TRIFLUORCHLORETHOXYACETOPHENONES PAR LE PERMANGANATE ALCALIN -

= PARTIE THEORIQUE =

1) Généralités sur les oxydations des cétones du type Ar-CO-CH_3

Une cétone aliphatoaromatique, du type Ar-CO-CH_3 peut fournir sous l'action des agents oxydants, trois produits :

- l'acide cétonique de la forme Ar-CO-COOH
- l'acide aromatique Ar-COOH, par coupure et oxydation du reste méthyle
- l'acide aliphatique CH_3COOH, par coupure et oxydation du reste aromatique

La réactivité des cétones vis-à-vis des agents oxydants a été étudiée pour la première fois par POPOFF qui a trouvé que dans le cas des cétones mixtes, où un reste aromatique est relié à un reste aliphatique par un groupement carbonyle, ce dernier reste fixé au reste aromatique alors que le reste aliphatique est éliminé et oxydé. On obtient donc un acide aromatique du type acide benzoïque. C'est ainsi que POPOFF, en oxydant l'acétophénone par le bichromate en milieu acide sulfurique, a obtenu l'acide benzoïque, du gaz carbonique et de l'eau.

K. BUCHKA (70), A. PETER (71), A. CLAUSS & STROMMENGER (72) ont oxydé l'acétophénone par le permanganate alcalin en solution très diluée et ils ont obtenu l'acide benzoïque. Aucun de ces auteurs n'a isolé l'acide phénylglyoxylique qui aurait pu se former par oxydation du reste méthyle selon le schéma :

$$C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2\ KMnO_4 \longrightarrow C_6H_4\text{-}CO\text{-}COOH + 2\ MnO_2 + 2\ KOH$$

A. CLAUSS et divers collaborateurs ont oxydé par le permanganate alcalin des homologues de l'acétophénone (72) (73) (74) et arrivent à la conclusion suivante :

- Seuls fournissent par oxydation permanganique à froid, l'acide-cétone, les dérivés substitués en ortho du groupe cétonique. Ceux substitués en para subissent la coupure et fournissent directement un acide aromatique du type acide benzoïque. Les acides cétoniques ainsi obtenus sont en général des huiles qui cristallisent après avoir séjourné un certain temps au dessiccateur. Ils reprennent leur forme huileuse à l'air. Ils sont rarement purs car ils sont souillés d'acide formé par coupure. Les séparations sont en général laborieuses et se font aux sels de baryum. K. BUCHKA (75) se basant sur le fait que l'acide glyoxylique est relativement stable au permanganate alcalin a repris l'oxydation de l'acétophénone par cet agent. Comme ses prédécesseurs, il n'a pas isolé d'acide phénylglyoxylique mais uniquement de l'acide benzoïque. Il l'a obtenu par contre, en oxydant l'acétophénone par du ferrocyanure en solution alcaline. Le rendement ne dépasse pas 10 à 13 %.

C. GLUKSMANN (76), en travaillant dans la glace et en ajoutant le permanganate alcalin par petites fractions à l'acétophénone en suspension dans de l'eau, obtient l'acide phénylglyoxylique avec un rendement de 20 % à côté d'acide benzoïque. Il émet alors l'idée opposée à celle de CLAUSS, que les cétones aliphatoaromatiques sont oxydables par le permanganate alcalin en acide-cétone si le mode opératoire est bien choisi. Ceci a été confirmé par J. BOURGAULT (77) qui oxyde par cette méthode la paraméthoxyacétophénone et obtient avec un rendement de 90 % l'acide paraméthoxyphénylglyoxylique attendu. C'est un produit qui cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd partiellement à température ordinaire. Son identification a été faite par l'analyse de son sel de baryum.

De ces différents travaux, il ressort que l'oxydation des cétones aliphatoaromatiques par le permanganate alcalin fournit de préférence l'acide de coupure du type acide benzoïque. Ce n'est que dans des conditions bien déterminées qu'il est possible d'isoler l'acide-cétone. La règle de CLAUSS selon laquelle seuls les dérivés substitués en ortho peuvent fournir l'acide-cétone n'est pas absolue. Il faudrait plutôt dire que les dérivés ortho substitués fournissent plus facilement l'acide-cétone que les dérivés para substitués pour lesquels la tendance à subir la coupure est plus grande.

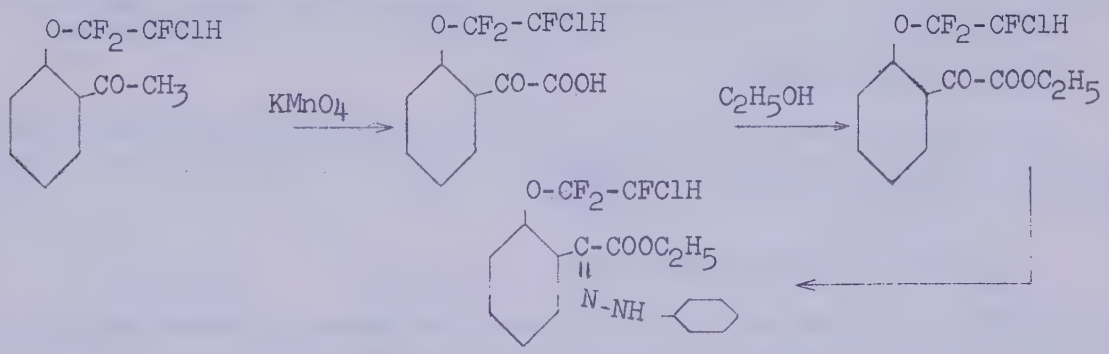
b) Oxydation des ortho et para trifluorchloréthoxyacétophénones par le permanganate alcalin

Nous nous sommes proposés d'examiner le comportement des trifluorchloréthoxyacétophénones vis-à-vis du permanganate alcalin. La réaction a été effectuée aux environs de 20-25° en solution très diluée. A une température inférieure à 20°, la réaction est trop lente car déjà à cette température la réaction n'est que partielle au bout de 24 heures. En général, il faut laisser

en contact les trifluorchloracétophénones et le permanganate pendant 48 heures. Il est à remarquer que l'acétophénone non substituée réagit assez vivement avec le permanganate. Les difficultés d'oxydation ici constatées sont à rapprocher des difficultés du même ordre qui ont été constatées par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER lors de l'oxydation des trifluorchloréthoxyméthylbenzènes (43).

Vue cette résistance assez marquée de ces cétones vis-à-vis de l'agent oxydant, nous espérions pouvoir isoler les acides-cétones. Ceci a été le cas pour le dérivé orthosubstitué. Nous avons obtenu une huile, qui, mise au dessiccateur, a cristallisé après trois jours. Dès que ce produit a été remis à l'air, il s'est de nouveau liquéfié. Cette propriété de fixer de l'eau a d'ailleurs été constatée par tous les auteurs qui ont préparé des acides-cétones de ce type. Le produit ainsi obtenu réagit avec la phénylhydrazine mais ne fournit qu'une pâte qu'il ne nous a pas été possible de recristalliser. Nous avons mis en évidence le groupe acide par un dosage direct d'acidité et par la formation de l'ester éthylique. Un dosage de chlore effectué sur cet ester concorde avec le pourcentage de chlore calculé pour l'ester éthylique de l'acide trifluorchloréthoxyphénylglycxylique. De même les réfractions moléculaires trouvées et calculées sont en accord. Sur l'ester, nous avons mis en évidence le groupe cétonique par réaction avec la phénylhydrazine. Nous obtenons ainsi une phénylhydrazone qui cristallise assez facilement.

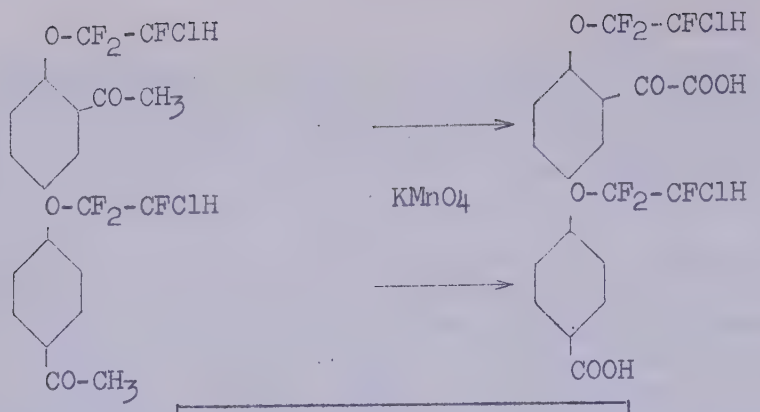
Nous avons obtenu par oxydation permanganique de l'orthotrifluorchloréthoxyacétophénone, l'acide ortho trifluorchloréthoxyphénylglyoxylique, qui a été mis en évidence par la série de réactions :



La para trifluorchloréthoxyacétophénone, malgré les grandes dilutions, la faible température et la forte alcalinité de la solution de permanganate utilisée n'a fourni en aucun cas l'acide cétone, mais exclusivement et ceci presque quantitativement l'acide paratrifluorchloréthoxybenzoïque.

Cet acide a d'une part été analysé par les voies habituelles (dosage d'acidité et de chlore) et d'autre part comparé aux acides obtenus par hydrolyse des esters para trifluorchloréthoxybenzoïques ou par oxydation permanganique des para trifluorchloréthoxyméthylbenzènes avec lesquels il s'est avéré être absolument identique.

En conclusion l'oxydation permanganique en milieu alcalin et à froid fournit l'acide ortho trifluorchloréthoxyphénylglyoxylique à partir de l'orthotrifluorchloréthoxyacétophénone et l'acide para trifluorchloréthoxybenzoïque à partir de la para trifluorchloréthoxyacétophénone.



= PARTIE EXPERIMENTALE =

OXYDATION PAR LE PERMANGANATE ALCALIN DE l'ORTHO ET DE LA PARA TRIFLUORCHLORETHOXYACETOPHENONE

A 20 g de cétone en suspension dans 100 cm3 d'eau, nous ajoutons par petites fractions 25,5 g de permanganate en solution dans 1 l d'eau contenant en outre 25 cm3 de soude à 30 %. Cette addition se fait en l'espace de 4 heures et nous laissons ensuite réagir pendant 20 heures. Après ce laps de temps, la réaction n'est pas encore terminée car il reste du permanganate et des traces de cétone reconnaissable à son odeur. Nous filtrons le bioxyde de manganèse formé et décolorons les eaux-mères par un peu de bisulfite. Les eaux-mères sont extraites à l'éther pour éliminer la cétone restante puis acidifiées.

a) Cas du dérivé para

Il se forme un précipité blanc, qui après filtration, recristallisation dans l'eau et séchage pèse 12 g et présente un point de fusion de 162°. C'est l'acide para trifluorchloréthoxybenzoïque :

$HClFC-CF_2-O-C_6H_4-COOH$ para

Le point de fusion de mélange effectué avec un acide para trifluorchloréthoxybenzoïque préparé par une autre voie est de 162°

Rendement : 60 %

Il est possible de récupérer encore 2 à 3 g d'acide par concentration des eaux-mères.

b) Cas du dérivé ortho

Nous obtenons à partir de 15 g de cétone, 13 g d'une huile jaune, très hygroscopique, qui cristallise en feuillets blancs après avoir séjourné 3 jours au dessiccateur.

- Les essais de préparation de phénylhydrazones effectués sur ce produit ont échoué car nous n'avons obtenu que des pâtes ou des cristaux collants.

- Un dosage d'acidité effectué sur ce produit correspond à 1,25 % près à l'acidité du produit de la forme :

$(C_2F_3ClH)O\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}COOH$

Comme ce produit n'est pas aisément manipulable, nous avons préféré le transformer en son ester pour effectuer les analyses.

- Transformation en ester -

4,5 g de cet acide sont chauffés à reflux dans 15 cm3 d'alcool contenant 3 cm3 d'acide sulfurique concentré pendant deux heures. Par addition d'eau,il précipite une huile qui est décantée, séchée et distillée.

Nous obtenons :

4,5 g d'un liquide jaunâtre

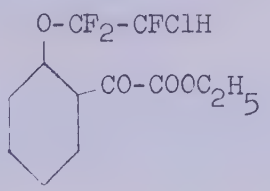
PE 172-175°/12 mm

n_D^{19} 1,4795

d_4^{19} 1,3938

% Cl dosé 11,42

C'est l'ester éthylique de l'acide ortho trifluorchloréthoxyphénylglyoxylique, pour lequel le pourcentage de chlore calculé est de 11,40

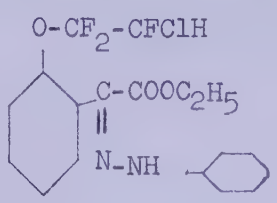
RM calculée pour  62,34

RM mesurée 63,21
Rendement 90 %

Cet ester a été transformé en phénylhydrazone.

- Préparation de la phénylhydrazone -

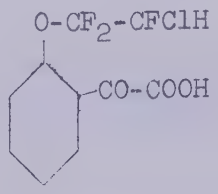
A 4 g d'ester en solution dans 80 cm3 d'alcool, nous ajoutons 2,5 g de chlorhydrate de phénylhydrazine en solution alcoolique. Nous chauffons à reflux pendant 30 minutes. Par refroidissement et addition d'eau, il se forme un louche puis il précipite une pâte. Nous ajoutons 100 cm3 de méthanol et chauffons jusqu'à clarification. Après refroidissement, nous filtrons le précipité qui s'est aggloméré. Celui-ci est recristallisé dans un mélange eau-méthanol.

PF : fusion pâteuse aux environs de 101°
% Cl calculé pour  8,85

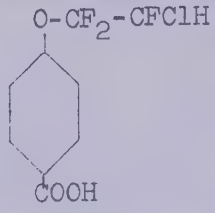
% N calculé pour le même corps : 7
% Cl dosé 8,65
% N dosé 6,8

Conclusion

Nous avons obtenu en oxydant l'ortho trifluorchloréthoxyacétophénone par le permanganate alcalin, l'acide ortho trifluorchloréthoxyphénylglyoxylique



Par oxydation de la para trifluorchloréthoxyacétophénone, l'acide para trifluorchloréthoxybenzoïque



IV - CONDENSATION DES ORTHO ET PARA TRIFLUORCHLORETHOXYACETOPHENONES AVEC LE BENZALDEHYDE -

= PARTIE THEORIQUE =

Les atomes d'hydrogène portés par le carbone voisin d'un reste carbonyle sont labilisés et permettent la condensation avec un aldéhyde selon la réaction :

$$Ar\text{-}CO\text{-}CH_3 + R\text{-}CHO \longrightarrow Ar\text{-}CO\text{-}CH = CH\text{-}R + H_2O$$

Cette réaction, effectuée avec le benzaldéhyde sur les ortho et para trifluorchloréthoxyacétophénones fournit avec des rendements moyens le dérivé de condensation attendu si l'on travaille en milieu d'alcool méthylique avec la potasse comme catalyseur. En milieu d'alcool éthylique, la réaction est incomplète. Alors que cette réaction est exothermique dans le cas de l'acétophénone et ses homologues, elle est beaucoup plus lente et non exothermique dès qu'un reste trifluorchloréthoxy se trouve fixé sur la molécule.

Le produit de condensation du dérivé para a été obtenu solide alors que celui du dérivé ortho n'a été obtenu qu'à l'état pâteux. Il a fallu distiller ce dernier pour obtenir un produit pur, liquide, qui cristallise alors après quelques jours.

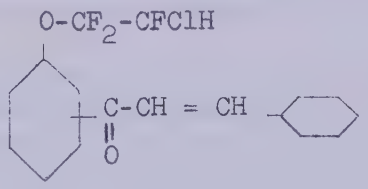
= PARTIE EXPERIMENTALE =

10 g de cétone sont abandonnés 2 jours dans 100 cm3 de méthanol contenant 1 g de potasse et 4,5 g de benzaldéhyde.

Après traitement à l'eau :

- le dérivé para fournit une pâte jaune qui reprise dans le méthanol, cristallise en feuillets blancs. Recristallisé dans le méthanol, nous obtenons 6 g d'un solide blanc de PF 79°.

Le pourcentage de chlore calculé pour un produit de la forme :



est de 10,41

Nous avons dosé 10,33

- le dérivé ortho fournit une pâte qui est reprise dans l'éther, séchée et distillée. Nous obtenons 8 g d'un liquide incolore de PE 229-233°/12 mm qui cristallise après quelques jours (PF 40°)

% Cl calculé : 10,41
% Cl dosé : 10,35

Nous avons donc préparé les produits de condensation attendus mais les rendements sont de l'ordre de 50-60 %.

°

° °

C H A P I T R E IV

PROPRIETES CHIMIQUES DES TRIFLUORCHLORETHOXYBENZALDEHYDES

= PARTIE THEORIQUE =

Les ortho, méta et para trifluorchloréthoxybenzaldéhydes ont été engagés dans des réactions chimiques intéressant le groupe aldéhydique.

Nous avons effectué : l'oxydation par le permanganate, ce qui nous a permis d'accéder aux acides trifluorchloréthoxybenzoïques; la réaction de Cannizaro qui a fourni à la fois l'alcool trifluorchloréthoxybenzylique et l'acide trifluorchloréthoxybenzoïque; la réaction avec le bromure d'éthylmagnésium et le bromure de phénylmagnésium qui nous a permis d'accéder aux alcools secondaires attendus. Des essais de condensation benzoïnique ont aussi été effectués mais n'ont pas fourni les produits attendus.

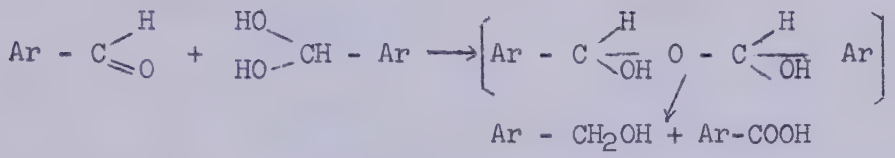
1) Oxydation des ortho, méta et para trifluorchlorétoxybenzaldéhydes

L'oxydation a été effectuée par le permanganate de potassium, en milieu légèrement alcalin et nous avons obtenu, comme il fallait s'y attendre, les acides trifluorchloréthoxybenzoïques correspondants. Contrairement à ce qui se passe lors de l'oxydation des trifluorchloréthoxyméthylbenzènes (43) ou des trifluorchloréthoxyacétophénones (voir chapitre précédent), cette réaction s'effectue avec une grande rapidité et les rendements sont excellents. Comme on peut travailler à température ordinaire, il ne se fait pas non plus de dégradation de l'édifice moléculaire comme cela a été constaté par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43). Cette voie d'accès aux acides trifluorchloréthoxybenzoïques présente peu d'intérêt par rapport aux méthodes d'oxydation des trifluorchloréthoxyméthylbenzènes ou l'hydrolyse des esters trifluorchloréthoxybenzoïques. En effet les aldéhydes hydroxybenzoïques, particulièrement le dérivé méta, sont des produits de départ coûteux et la réaction d'addition du trifluorchloréthène ne se fait qu'avec de mauvais rendements (50 %). Elle a l'avantage d'être rapide et de fournir un acide pratiquement pur.

Nous avons comparé les acides ainsi obtenus à ceux provenant de l'hydrolyse des esters éthyliques des acides trifluorchloréthoxybenzoïques et nous les avons trouvés absolument identiques.

2) Réaction de Canizzaro sur les ortho, méta et para trifluorchloréthoxybenzaldéhydes

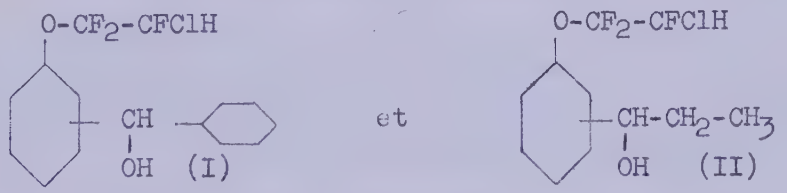
La réaction de Canizzaro est une réaction d'oxydo-réduction qui se fait entre deux molécules d'aldéhyde pour fournir une molécule d'acide et une molécule d'alcool, probablement selon le schéma établi par Meerwein :



La réaction a été effectuée en milieu de potasse aqueuse très concentrée à température ordinaire, sous agitation. Alors que la réaction s'effectue très bien pour les dérivés méta et para trifluorchloréthoxylés, elle est beaucoup plus difficile pour le dérivé ortho. Pour ce dernier, un chauffage de quelques heures au bain-marie s'impose. Malgré cela, les rendements en acide et en alcool sont plus faibles que pour les autres isomères. Dans les trois cas, nous sommes arrivés à isoler avec de bons rendements, l'acide et l'alcool. Ces produits ne sont pas nouveaux. Ils ont déjà été préparés par J.LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43). Nous avons comparé nos produits à ceux préparés par les auteurs précités et nous les avons trouvés absolument identiques.

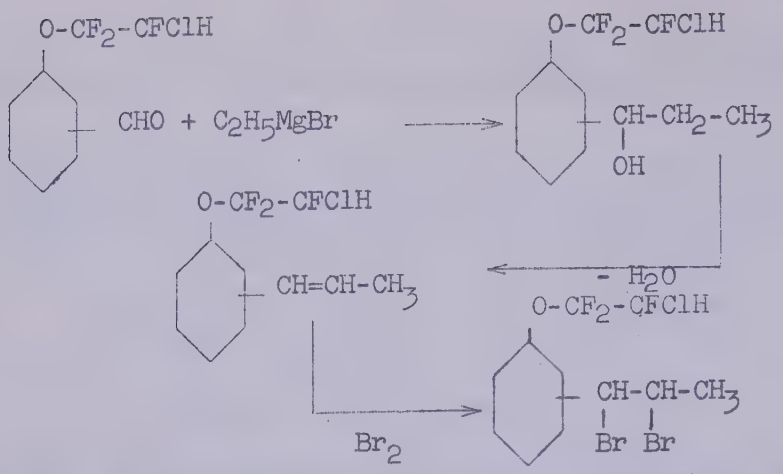
3) Réaction des trifluorchloréthoxybenzaldéhydes avec le bromure de phénylmagnésium et le bromure d'éthylmagnésium

Ces réactions ont été effectuées selon la méthode classique de préparation des alcools secondaires et nous avons isolé effectivement les carbinols attendus de la forme :



Les alcools secondaires de la forme II, obtenus à partir du bromure d'éthylmagnésium ont été déshydratés par distillation à pression ordinaire en présence de traces d'iode. Le dérivé non saturé, qui se forme avec des rendements moyens ne distille pas, malgré plusieurs fractionnements, à une température constante. Il est toujours souillé d'alcool. Les dosages de double liaison effectués sur les dérivés ortho et para indiquent qu'il y a à peu près 30 % de dérivés saturés qui accompagnent le dérivé non saturé.

A partir du dérivé ortho, nous avons pu isoler un dérivé dibromé qui est un liquide distillable. Le dérivé méta fixe le brome puis perd une molécule d'acide bromhydrique lors de la distillation et fournit un dérivé monobromé. Le dérivé para fixe le brome mais le produit obtenu se dégrade lors de la distillation; lavé, séché et dosé à l'état brut, il correspond au dérivé dibromé. Nous avons donc effectué la suite de réactions :



4) Essais de condensation benzoïnique des ortho, méta et para trifluorchloréthoxybenzaldéhydes

Malgré plusieurs essais effectués dans des conditions différentes, nous ne sommes jamais arrivés à obtenir des benzoïnes cristallisées, mais uniquement des pâtes qui distillent à des températures élevées en fournissant des liquides très épais. Un essai de préparation d'une benzoïne mixte entre l'ortho trifluorchloréthoxybenzaldéhyde et le benzaldéhyde n'a pas été plus heureux.

= PARTIE EXPERIMENTALE =

a) Oxydation des trifluorchloréthoxybenzaldéhydes

A 1 g d'aldéhyde en suspension dans de l'eau à 40-50°, nous ajoutons une solution diluée de permanganate alcalinisée au carbonate de potassium, jusqu'à persistance de la coloration rouge pendant au moins une demi-heure. La solution est alors décolorée à l'alcool et le bioxyde de manganèse formé est filtré et lavé par une solution de carbonate.

Les eaux-mères sont acidifiées et le précipité blanc formé est filtré, lavé à l'eau et séché.

Nous obtenons :

- à partir de l'ortho trifluorchloréthoxybenzaldéhyde :

0,7 g d'acide ortho trifluorchloréthoxybenzoïque

F : 78°5 F : de mélange avec un acide préparé par une autre voie : 78°5-79°

- à partir du méta trifluorchloréthoxybenzaldéhyde :

0,8 g d'acide méta trifluorchloréthoxybenzoïque

F : 99° F de mélange : 99°-99°5

Rendement : 80 %

- à partir de la para trifluorchloréthoxybenzaldéhyde

0,8 g d'acide para trifluorchloréthoxybenzoïque

F : 161°5 F de mélange : 161-161°5

Rendement : 80 %

b) Réaction de Cannizzaro sur les trifluorchloréthoxybenzaldéhydes

20 g d'aldéhyde sont mis dans 20 cm3 d'une solution de potasse à 75 % et agités pendant 10 minutes jusqu'à formation d'une émulsion, puis abandonnés pendant 48 heures. La réaction est alors complète pour les dérivés méta et para. Pour le dérivé ortho, il faut chauffer quelques heures au bain-marie.

La solution est alors traitée à l'eau (300 cm3) et extraite par trois fois 50 cm3 d'éther.

- la couche éthérée est décantée, séchée et distillée. Elle fournit l'alcool.
- la couche aqueuse est acidifiée. L'acide qui précipite est filtré, lavé, recristallisé et séché.

Nous obtenons :

- à partir de 10 g d'ortho trifluorchloréthoxybenzaldéhyde :
  - 3 g d'alcool ortho trifluorchloréthoxybenzylique

		alcool de référence
PE :	147°/12 mm	143°/14 mm
n_D^{22} :	1,4797	1,4796 (21)
d_4^{22} :	1,408	1,406 (21)
% Cl calculé	14,76	14,82

  - 3 g d'acide ortho trifluorchloréthoxybenzoïque

F : 78° F acide de référence : 78°5-79°
F mélange : 78°5

Rendement : alcool 60 %
acide 80 %
total 70 %

- à partir de 15 g de méta trifluorchloréthoxybenzaldéhyde
  - 6 g d'alcool méta trifluorchloréthoxybenzylique

		alcool de référence
PE :	146°/12 mm	12°5/0,9 mm
n_D^{22} :	1,4760	1,4767 (20)
d_4^{22} :	1,4015	1,402 (20)
% Cl calculé	14,76	14,72

- 10 g d'acide méta trifluorchloréthoxybenzoïque

F : 98°5 F acide de référence : 98°5-99°5
F mélange : 98°5

Rendement : alcool 80 %
acide 113 % (+)
total 96 %

(+) une partie de l'aldéhyde s'est oxydée à l'air avant de subir la réaction de Canizzaro

- à partir de 20 g de para trifluorchloréthoxybenzaldéhyde

- 8 g d'alcool para trifluorchloréthoxybenzylique

		alcool de référence	
PE	: 144°/12 mm	148°/15 mm	
n_D^{19}	: 1,4775	1,4758	(22)
d_4^{19}	: 1,393	1,390	(22)

% Cl calculé 14,76 % Cl trouvé 14,8

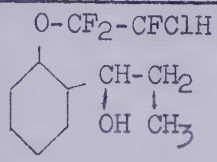
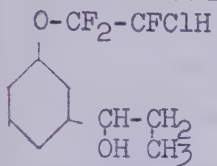
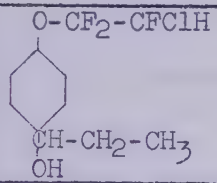
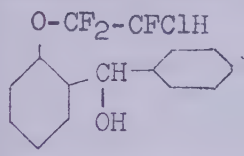
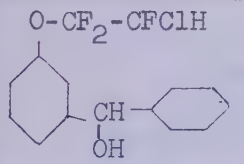
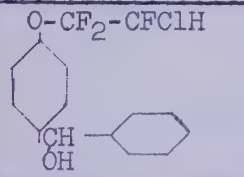
- 9 g d'acide para trifluorchloréthoxybenzoïque

F : 161°5 F de référence : 161°5
F de mélange : 161°5

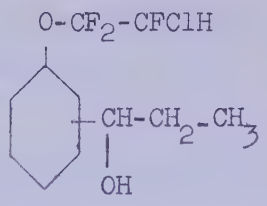
Rendement : alcool 79 %
acide 88 %
total 84 %

c) Formation d'alcools secondaires par action du bromure d'éthylmagnésium et du bromure de phénylmagnésium sur les ortho, méta et para trifluorchloréthoxybenzaldéhydes

Toutes ces réactions ont été effectuées selon la méthode classique de préparation des alcools secondaires à partir des aldéhydes. Signalons que l'hydrolyse n'a pas été effectuée par un acide dilué, mais par une solution saturée de chlorure d'ammonium pour éviter toute déshydratation. Nous avons obtenu, après rectification, les produits suivants :

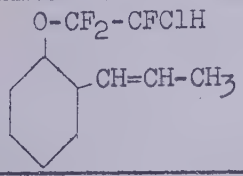
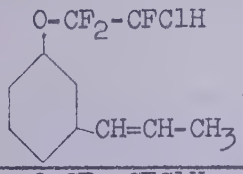
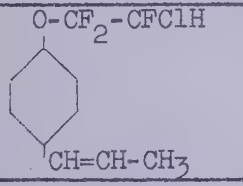
Produit	Rdt	PE/mm	n_D^t	d_4^t	RM calc	RM mes	% Cl cal	% Cl mes
	83 %	140°/14	1,4760 (21)	1,3090 (21)	57,58	57,81	13,25	13,3
	92 %	149°5/14	1,4735 (19)	1,3058 (19)	57,58	57,73	13,25	13,2
	72 %	151°5/14	1,4750 (19)	1,3017 (19)	57,58	58,02	13,25	13,3
	70 %	192°/16	1,5325 (22)	1,3608 (22)	72,001	72,08	11,23	11,2
	79 %	198°-200°/16	1,5322 (16)	1,3551 (16)	72,001	72,35	11,23	11,12
	44 %	200°-205°/15	1,5320 (16)	1,3506 (16)	72,001	72,55	11,23	11,2

Les alcools secondaires de la forme :



ont été distillés à pression ordinaire en présence de traces d'iode. Le distillat qui passe entre 100° et 220°, se sépare en deux couches. Nous décantons la couche aqueuse et séchons la couche organique après l'avoir lavée au thiosulfate puis à l'eau pour éliminer l'iode et l'iodure. Puis nous la distillons sous pression réduite. Il ne nous a pas été possible d'obtenir des produits non saturés purs, mais un ensemble de fractions distillant dans un intervalle de température de 10°. Après plusieurs rectifications sous vide, nous sommes arrivés à isoler une fraction constituée en majeure partie du dérivé non saturé. Malgré une redistillation à pression ordinaire en présence d'iode, le dérivé non saturé obtenu est toujours souillé d'alcool de départ.

Nous donnons ici les critères de ces fractions principales :

Produit	PE/mm	n_D^t	d_4^t	RM calc.	RM mesur.
	112°-116°/12	1,4792 (20)	1,2588 (20)	55,59	56,40
	120-122°/12	1,4765 (20)	1,2535 (20)	55,59	56,33
	124-127°/12	1,4810 (21)	1,2508 (20)	55,59	56,98

Les dosages effectués sur ces produits sont les suivants :

Produit	% Cl calc.	% Cl dosé	Nbre de doubles liaisons/molécule	Nbre de doubles liaisons trouvées
Dérivé ortho	14,2	14,15	1	0,89
" méta	14,2	14,25	1	0,83
" para	14,2	14,3	1	0,72

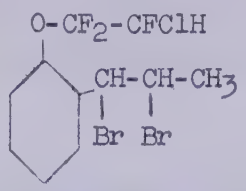
Nous voyons donc qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir le dérivé non saturé à l'état pur. Il est probablement souillé d'alcool de départ.

Les fractions ainsi obtenues réagissent immédiatement à froid avec le brome en milieu de CS_2.

- le dérivé ortho fournit un dérivé dibromé distillable. Il passe en tête, lors de la distillation, quelques gouttes d'alcool, ce qui prouve que le dérivé non saturé en contenait.

Les critères de ce dérivé dibromé sont :

PE : 169-170°/12 mm



% Br calculé pour 39 %. Dosé 37,2 %

% Cl calculé pour 8,65 %. Dosé 8,45 %

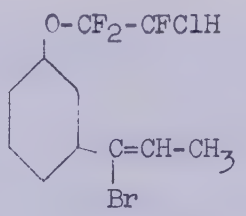
- le dérivé méta, traité par du brome à froid, en solution dans du CS_2, relâche lors de la distillation de l'HBr et fournit un dérivé monobromé dont les critères sont :

Eb : 176-180°/12 mm

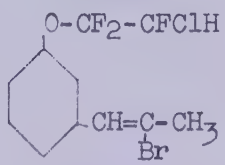
d_4^{21} : 1,6200 n_4^{21} : 1,512

% Cl dosé : 10,6 % Br dosé : 25,2

Un dérivé de la forme :

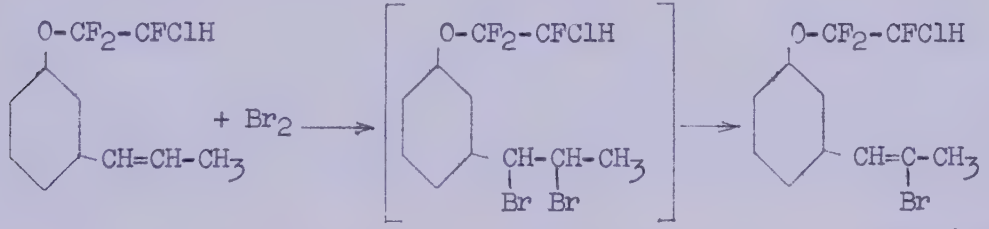


ou son isomère :



titrent : 10,8 % en Cl et 24,3 % en Br.

Il s'est donc fait la suite de réactions :



ou son isomère

Lors de la distillation, nous avons aussi récupéré des traces d'alcool qui passaient en tête et que nous n'avions pas pu séparer du dérivé non saturé.

- le dérivé para fixe aussi du brome quand on le traite à froid en milieu CS_2, mais nous n'avons pas pu isoler de fraction nette lors de la distillation. Comme pour le dérivé méta, il se faisait un départ d'acide bromhydrique, mais nous obtenions des fractions qui présentaient des pourcentages de chlore compris entre le dérivé mono et le dérivé dibromé.

d) Essais de condensation benzoïnique

20 g d'aldéhyde ortho, méta ou para
18 g d'eau
24 g d'alcool
4 g de KCN

sont chauffés pendant 2 heures à reflux, puis nous ajoutons encore 4 g de KCN et chauffons encore 4 heures à reflux. Au refroidissement, aucune précipitation ne s'effectue. Par traitement à l'eau, il précipite une pâte jaune collante non cristallisable.

Par entraînement à la vapeur, nous éliminons l'aldéhyde de départ restant et au fond du ballon à entraînement, il reste la masse pâteuse. Nous l'extrayons à l'éther, évaporons l'éther et essayons, sans succès, de faire cristalliser cette masse pâteuse en la traitant par divers solvants.

La distillation fournit :

- pour le dérivé ortho : un liquide visqueux jaune, en faible quantité de PE 170°/1,2 mm, qui contient 14,90 % de chlore. Le pourcentage de chlore calculé pour la benzoïne attendue est de 14,87 %. Il reste dans le ballon une masse résineuse.

- le dérivé méta fournit à la distillation, des traces d'un liquide visqueux de PE = 200°/1,2 mm et un résidu indistillable.

- le dérivé para s'est décomposé lors de la distillation.

Un essai de formation de benzoïne mixte entre l'orthotrifluorchloréthoxybenzaldéhyde et le benzaldéhyde n'a fourni qu'une pâte jaune indistillable.

°

° °

C H A P I T R E V

RELATION ENTRE LA STRUCTURE DES PHENOLS ET LEUR FACILITE D'ADDITION AU TRIFLUORCHLORETHENE

Lors des différentes réactions d'addition du trifluorchloréthène aux phénols diversement substitués, nous avons constaté, comme cela a déjà été fait par J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER (43) que la vitesse de réaction était variable d'un produit hydroxylé à un autre. Aucune explication de ce fait n'a été donnée jusqu'à présent.

Il nous a semblé intéressant de déterminer d'abord les conditions les plus favorables au déroulement de cette réaction et d'examiner ensuite, de façon comparative, l'influence du substituant porté par le phénol engagé sur la vitesse de réaction. En possession de ces valeurs, nous avons alors essayé d'expliquer qualitativement les phénomènes constatés.

Rappelons que le formation des éthers trifluorchloréthoxylés s'effectue en faisant agir le trifluorchloréthène sur une solution de dérivé hydroxylé, en présence d'un catalyseur alcalin, soit en vase clos, soit au barbotage.

Nous avons donc examiné tout d'abord l'influence de ces différents facteurs sur la vitesse de réaction, en gardant constant le dérivé hydroxylé engagé. Nous avons choisi comme dérivé hydroxylé le phénol, qui réagit facilement avec le trifluorchloréthène. Cette série d'essais nous a permis de déterminer le mode opératoire le plus favorable au déroulement de la réaction. Nous avons ensuite dans une deuxième série d'essais, gardé constantes toutes les conditions expérimentales et fait varier le dérivé hydroxylé engagé.

A - Détermination des conditions expérimentales optima pour la formation d'éthers trifluorchloréthoxylés

Nous avons fait agir le trifluorchloréthène sur le phénol en variant successivement : le solvant, le catalyseur, la pression et la température.

Comme il ne nous a pas été possible d'agir directement sur la pression nous avons déterminé, dans un premier essai, s'il était préférable d'effectuer la réaction au barbotage ou en autoclave. Dans ce dernier, le trifluorchloréthène se trouve à l'état liquide et nous notons une certaine pression.

1) Influence de la pression

Nous avons préparé deux solutions identiques qui contiennent :

20 g de phénol
3 g de potasse dans 50 cm3 d'acétone

A l'une de ces solutions, contenue dans l'autoclave, nous avons ajouté la quantité de trifluorchloréthène nécessaire pour avoir une réaction totale. Le chargement a été effectué selon la méthode habituelle en refroidissant l'autoclave à -60° et en ajoutant le trifluorchloréthène liquéfié à -60°.

Sur l'autre solution contenue dans un ballon, nous avons fait arriver le trifluorchlor-éthène gazeux à pression ordinaire.

Autoclave et ballon ont été plongés dans un bain d'eau à 50°.

Après 30 minutes, il ne restait plus de trifluorchloréthène dans l'autoclave.

Après 6 heures, nous n'avions absorbé que 40 % de la quantité théorique de trifluorchloréthène nécessaire à la réaction, dans l'appareil fonctionnant à pression ordinaire.

En conclusion :

La réaction est grandement facilitée en travaillant dans un autoclave. Tous les autres essais ont donc été menés en autoclave.

2) Influence du solvant

Pour effectuer ces essais, nous avons chargé l'autoclave avec :

20 g de phénol
3 g de potasse
5 l de $CF_2 = CFCl$

50 cm3 de solvant

L'autoclave utilisé a toujours été le même de manière à ce que le volume mort à la disposition des réactifs soit invariable d'un essai à l'autre.

L'autoclave chargé, fermé et réchauffé à 20°, a été plongé dans un bain d'eau maintenu à 70° $\pm$ 1/10°. Nous avons suivi la réaction en notant la variation de pression en fonction du temps et nous avons qualifié arbitrairement de "durée de réaction", le temps nécessaire à la pression pour passer de la valeur maxima à la valeur de 2 atmosphères.

Nous avons noté ainsi les temps de réaction suivants :

Solvant	Durée
Eau	∞
Alcool	4 h. 45
Benzène	20 heures
Ether	18 heures
Acétone	8 minutes

Nous constatons donc que la réaction est très rapide dans l'acétone, beaucoup plus lente dans l'alcool, très lente dans l'éther et le benzène et pratiquement impossible dans l'eau.

Il est à noter qu'il ne s'est pas formé, lors de la réaction utilisant comme solvant l'alcool, le produit d'addition trifluorchloréthène-alcool. Cet éther ne se forme qu'en milieu anhydre en présence d'alcoolate de sodium comme catalyseur.

3) Influence du catalyseur

Nous avons engagé pour ces essais :

20 g de phénol
50 cm3 d'acétone
5 l de $CF_2 = CFCl$
3 g de catalyseur

La réaction a été effectuée en autoclave à la température de 70°.

Nous avons examiné les catalyseurs suivants : potasse, soude, carbonate de sodium, cyanure de sodium.

Nous avons obtenu les durées de réaction suivantes :

Catalyseur	Durée de réaction
KOH	8 minutes
NaOH	9 minutes
Na_2CO_3	aucune réaction
KCN	aucune réaction

Nous constatons que seuls conviennent les catalyseurs fortement alcalins, comme la potasse ou la soude, alors que les produits faiblement alcalins ne favorisent pas la réaction. Ceci peut être rapproché des constatations faites dans le cas de l'alcool qui ne réagit qu'en présence de sodium, c'est-à-dire d'un catalyseur apte à libérer l'hydrogène du groupe hydroxyle.

4) Influence de la température

Pour effectuer ces essais nous avons engagé :

20 g de phénol
5 l de $CF_2 = CFCl$
3 g de KOH
50 cm3 d'acétone

L'autoclave dans lequel a été effectuée la réaction a été plongé dans des bains d'eau à différentes températures et nous avons noté les "durées de réaction" suivantes :

Température	Durée de réaction
15°	pas de réaction
20°	pas de réaction
45°	30 minutes
60°	15 minutes
70°	8 à 9 minutes
75°	8 à 9 minutes
80°	8 à 9 minutes

Nous voyons qu'il existe un seuil de température, qui pour le phénol, se trouve aux environs de 45°. Pour des températures inférieures, la réaction est trop lente pour être notable. Pour une température supérieure à 45°, la réaction devient exothermique, ce qui explique pourquoi la vitesse de réaction reste du même ordre de grandeur dès que l'on dépasse les 70°.

Conclusion :

- pour que la réaction d'addition s'effectue en un temps notable, il faut chauffer suffisamment le mélange réactionnel.

Nous avons regroupé dans un tableau les résultats obtenus lors de ces différents essais (cf. page suivante).

De ce tableau il ressort que les vitesses optima sont obtenues :

1) en travaillant sous pression en autoclave

2) en utilisant l'acétone comme solvant

3) en utilisant la potasse ou la soude comme catalyseur

4) en chauffant le mélange réactionnel à une température voisine de 70°.

	Essai n°	Mode de réaction	Solvant	Catalys.	T°	Durée
variation de pression	1	barbotage	acétone	KOH	50°	> 6 h
	2	autoclave	"	"	50°	~ 30 mi.
variation du solvant	3	"	eau	"	70°	∞
	4	"	alcool	"	70°	4 h 45
	5	"	benzène	"	70°	20 h
	6	"	éther	"	70°	18 h
	7	"	acétone	"	70°	8 mi
variation du catalys.	8	"	acétone	KOH	70°	8 mi
	9	"	"	NaOH	70°	9 mi
	10	"	"	Na_2CO_3	70°	∞
	11	"	"	KCN	70°	∞
variation de la t°	12	"	acétone	KOH	15°	∞
	13	"	"	"	20°	∞
	14	"	"	"	45°	30 mi
	15	"	"	"	60°	15 mi
	16	"	"	"	70°	8-9 mi
	17	"	"	"	75°	"
	18	"	"	"	80°	8-9 mi

Les résultats expérimentaux ainsi obtenus peuvent s'expliquer de la façon suivante : selon MILLER FARGER & GRISWORLD(31), le mécanisme réactionnel est de la forme :

$$RO^- + CF_2 = CFCl \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CF_2\text{-}\overset{(-)}{C}\begin{matrix}F\\Cl\end{matrix}$$

qui est une réaction lente contrôlant la vitesse.

$$ROH + R\text{-}O\text{-}CF_2\text{-}\overset{(-)}{C}\begin{matrix}F\\Cl\end{matrix} \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CF_2\text{-}CH\begin{matrix}F\\Cl\end{matrix} + R\text{-}O^-$$

qui est une réaction rapide.

La vitesse de réaction sera donc donnée par la formule approximative :

$$\frac{dp}{dt} = k\ (RO^-)\ (CF_2 = CFCl)$$

de laquelle il découle que la vitesse de réaction est proportionnelle :

- à un facteur k, caractéristique du produit hydroxylé engagé, fonction de la température, du solvant et aussi de l'appareillage utilisé;

- à la concentration en anion phénate dans le solvant

- à la concentration en trifluorchloréthène dans le solvant

Il faut donc, pour que la réaction se fasse dans de bonnes conditions, et à une vitesse appréciable :

- un milieu dissolvant à la fois le trifluorchloréthène et le phénate de potassium et permettant une dissociation partielle de ce sel;

- un catalyseur alcalin suffisamment fort pour provoquer la formation d'anions phénates;

- une température suffisamment élevée pour que le facteur k prenne une valeur appréciable.

Parmi les solvants examinés, seul l'acétone est un bon solvant du phénate et du trifluorchloréthène, car si le phénate est aussi soluble dans l'eau et l'alcool, en revanche le trifluorchloréthène l'est peu; et inversement, dans le benzène ou l'éther, où le trifluorchloréthène est partiellement soluble, le phénate ne l'est pas ou l'est peu.

Un catalyseur efficace, c'est-à-dire celui qui est capable de former des ions phénates par réaction avec le phénol, ne peut être que la soude ou la potasse. Le carbonate de sodium ou le cyanure de potassium n'étant pas suffisamment alcalins. Ceci est à rapprocher des alcools qui ne réagissent qu'en présence de sodium, la soude ou la potasse, n'étant pas capables de libérer l'hydrogène du groupe -OH.

Si le trifluorchloréthène est assez soluble dans l'acétone, une augmentation de pression augmente encore fortement cette solubilité et par conséquent la concentration du trifluorchloréthène réagissant. La réaction sera donc plus rapide en travaillant en autoclave qu'au barbotage.

Les résultats expérimentaux obtenus, sont donc en accord avec les considérations théoriques faites à partir de la formule donnant la vitesse de réaction.

B - Influence du substituant porté par le phénol sur la vitesse de réaction -

Maintenant que nous avons déterminé les conditions expérimentales les plus favorables au déroulement de la réaction d'addition, nous allons faire varier le dérivé hydroxylé engagé, en gardant constants les autres facteurs.

Nous avons effectué les essais dans les conditions suivantes :

1/5 de mole de dérivé hydroxylé
3 g de KOH
4 l de $CF_2 = CFCl$ (0,18 mole)
50 cm3 d'acétone

sont chargés dans un autoclave de 150 cm3 de capacité qui est alors plongé dans un bain d'eau à 75° 1/10.

Nous avons obtenu les durées de réaction suivantes :

Produit engagé	Durée
xylénol 1-3-4	3 min 15
xylénol 1-3-5	4 min 15
o crésol	4 min 45
p crésol	4 min 50
phénol	5 min
gaiacol	10 min
p chlorophénol	17 min
o chlorophénol	21 min
2-4 dichlorophénol	2 h
pyrocatéchine	3 h
hydroxyacétophénones	3 h
esters des acides hydroxybenzoïques	4 h
hydroquinone	8 h
o nitrophénol	12 h
p nitrophénol	12 h
trichlorophénol	24 h
résorcine	140 h
acides hydroxybenzoïques	∞
hydroxybenzoate de Na ou K	∞

Comme nous l'avons vu précédemment, la vitesse de réaction est donnée par la formule :

$$\frac{dp}{dt} = k\,(RO^-)\,(CF_2 = CFCl)$$

Lors de nos essais :

- la concentration en (CF_2 =CFCl) est la même dans tous les cas, car les quantités de trifluorchloréthène et de solvant sont gardées constantes;

- la concentration en anion phénate (RO^-) est la même pour les produits dont les phénates sont solubles dans l'acétone mais est variable selon le produit engagé si le phénate n'est que partiellement soluble;

- k varie d'un produit hydroxylé à l'autre. C'est ce facteur qui caractérise un produit et qui est responsable des différences de vitesse de réaction pour des essais effectués à la même concentration et dans des conditions identiques de température, de solvant et d'appareillage.

Il nous faut donc séparer nos produits en deux catégories :

1) les phénols dont le phénate de potassium est entièrement soluble dans l'acétone dans les conditions de l'expérience. Dans cette catégorie, les différences de durée de réaction sont dues exclusivement aux variations du facteur k, c'est-à-dire fonction de la structure du phénol engagé.

2) les phénols dont le phénate n'est que partiellement soluble dans l'acétone dans les conditions de l'expérience. Dans cette catégorie, les différences de durées réactionnelles sont fonction à la fois de la variation du facteur k et de la concentration en anion phénate.

Nous avons examiné la solubilité du sel de potassium des phénols engagés en dissolvant 1/5 de mole du dérivé hydroxylé dans 50 cm3 d'acétone et en ajoutant 3 g de potasse. Nous sommes donc exactement dans les conditions de l'expérience, seul le trifluorchloréthène n'est pas ajouté. Nous constatons que la potasse disparaît après un certain temps et nous obtenons soit des solutions limpides, soit des solutions contenant un précipité de phénate.

Les produits dont le phénate est totalement soluble dans ces conditions sont :

- les xylénols, les crésols, le phénol, les mono, di et trichlorophénols, la résorcine.

Les produits dont le phénate n'est que partiellement ou insoluble dans ces conditions sont :

- la pyrocatéchine, le gaiacol, l'hydroquinone, les p et o nitrophénols, le salicylate de sodium, les hydroxyacétophénones.

1) Examen des produits dont le phénate est soluble

Si nous mettons en parallèle les durées de réaction des phénols appartenant à cette catégorie et leur constante de dissociation, mis à part la résorcine, nous constatons que ce sont les phénols les moins acides qui réagissent le plus facilement :

Produit	Durée	Acidité
xylénol 1-3-4	3 min 15	($3 - 5\ 10^{-11}$
xylénol 1-3-5	4 min 15	(
o crésol	4 min 45	$6,3\ 10^{-11}$
p crésol	4 min 50	$6,7\ 10^{-11}$
phénol	5 min	$1,15\ 10^{-10}$
p chlorophénol	17 min	$6,6\ 10^{-10}$
o chlorophénol	21 min	$3,2\ 10^{-9}$
2-4 dichlorophénol	2 h	$1,8\ 10^{-8}$
trichlorophénol	24 h	$1\ \ 10^{-6}$
résorcine	140 h	$3,6\ 10^{-10}$

2) Examen des produits dont le phénate est peu soluble

Les différences de vitesse de réaction enregistrées pour ces produits sont, dans les conditions où nous opérons, fonction de deux variables :

a) la constante de vitesse k, caractéristique du produit engagé

b) la concentration en ion phénate de la solution réactionnelle

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que la vitesse de réaction diminuait quand l'acidité du phénol engagé augmentait.

Pour les produits dont le phénate est peu soluble, cette règle n'est plus vérifiée, car les différences de vitesse enregistrées ne sont plus dues uniquement, comme c'était le cas précédemment, à la structure des phénols, mais aussi aux différences de solubilité de leurs phénates. Cela se remarque dans le tableau suivant :

Produit	Durée de réaction	K_{ac}
gaiacol	10 min	$1,17\ \ 10^{-10}$
pyrocatéchine	2 h	$3,3\ \ 10^{-10}$
hydroxyacétophénones	3 à 4 h	
esters hydroxybenzoïques	4 h	$1\ \ 10^{-10}$
hydroquinone	8 h	$1,1\ \ 10^{-10}$
o nitrophénol	12 h	$6,8\ \ 10^{-8}$
p nitrophénol	12 h	$7\ \ 10^{-8}$
hydroxybenzoate de Na		10^{-11}

En admettant que les phénates de ces produits soient complètement solubles dans les conditions de l'expérience, nous pouvons, par comparaison avec d'autres phénols, d'acidité semblable, et dont le phénate est soluble, déterminer à peu près la durée de réaction théorique et, par conséquent, l'influence de la faible solubilité sur la vitesse de réaction.

Produit à phénate peu soluble - K_{ac}	Durée réelle	Produit de comparaison K_{ac}	Durée théorique
gaiacol $1{,}171\ 10^{-10}$	10 min	phénol $1{,}15\ 10^{-10}$	5-6 min
esters hydroxybenzoïques 10^{-11}	4 h	xylénols 10^{-11}	3-4 min
p et o nitrophénols $7\ 10^{-8}$	12 h	2-4 dichlorophénol $1{,}8\ 10^{-8}$	2 h

Nous constatons donc que la faible solubilité des phénates, dans le milieu réactionnel, a rendu la réaction deux fois plus lente dans le cas du gaiacol, six fois plus lente dans le cas des nitrophénols et 80 fois plus lente dans le cas des esters hydroxybenzoïques. Nous examinerons à part le cas des dihydroxybenzènes.

En conclusion, il apparaît que, dans des conditions expérimentales identiques, les phénols les moins acides réagissent le plus facilement avec le trifluorchloréthène.

°

° °

INTERPRETATION, PAR L'INTERMEDIAIRE DES THEORIES ELECTRONIQUES de l'ECOLE ANGLAISE, DU FAIT EXPERIMENTAL CONSTATE PRECEDEMMENT

Comme nous l'avions signalé dans l'introduction, la réaction d'addition des phénols au trifluorchloréthène est une réaction cryptoionique du type nucléophile. Les corps réagissant sont l'anion phénate et le trifluorchloréthène. Le premier présente sur l'oxygène un centre de densité électronique élevé et est donc de caractère nucléophile; le second présente sur le carbone porteur des deux atomes de fluor une densité électronique faible et est donc de caractère électrophile.

Le schéma réactionnel est :

$$1)\quad Ar\text{-}O^{-} + \overset{S+}{CF_2} = \overset{S-}{CFCl} \longrightarrow Ar\text{-}O\text{-}\overset{(-)}{CF_2}\text{-}CFCl$$

$$2)\quad Ar\text{-}O\text{-}\overset{(-)}{CF_2}\text{-}CFCl + Ar\text{-}OH \longrightarrow Ar\text{-}O\text{-}CF_2\text{-}CFClH + Ar\text{-}O^{-}$$

La réaction (1) étant la réaction contrôlant la vitesse.

Si, sous l'influence d'un substituant fixé sur le reste aromatique, la densité électronique de l'atome d'oxygène change, cela se traduira par une variation des propriétés nucléophiles de l'ion phénate et par conséquent par une variation dans sa facilité d'addition au trifluorchloréthène. Si la nucléophilité de l'ion phénate devient plus prononcée par une augmentation de la densité électronique de l'ion phénate, la réaction d'addition se trouvera facilitée. Dans le cas contraire, elle sera rendue plus difficile. La connaissance de la densité électronique de l'atome d'oxygène porté par les divers phénates engagés, nous permettra donc de les classer dans l'ordre de leur réactivité. Jusqu'à présent, des mesures quantitatives de la nucléophilitée n'ont pas encore été effectuées, mais un certain nombre de règles empiriques nous permettent de classer les réactifs en fonction de leur nucléophilité.

Examinons les facteurs pouvant faire varier la densité électronique de l'atome d'oxygène de l'ion phénate. L'école anglaise distingue nettement deux effets :

a) L'effet inductif dû à l'attraction ou la répulsion des électrons par un atome ou groupe d'atomes présents dans la molécule (Is) qui est une polarisation permanente de la molécule et l'effet inductif dynamique (Id) ou inductomère qui est une polarisation momentanée sous l'effet d'un champ extérieur, en particulier de la molécule entrant en réaction. Si un atome ou groupe d'atomes attire les électrons plus que ne le fait l'hydrogène, il présente un effet inductif positif ($+I_S$), dans le cas contraire, un effet inductif négatif ($-I_S$). L'effet inductif se propage d'atome en atome le long de la molécule, à partir du groupe produisant l'effet. L'intensité de cet effet diminue rapidement si l'éloignement augmente.

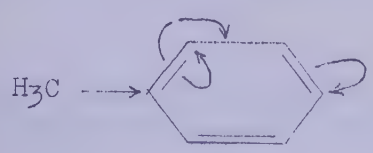
b) L'effet tautomère qui se fait en plus de l'effet inductif. Cet effet ne peut se manifester qu'à travers un système de doubles liaisons conjuguées et uniquement si le substituant qui le produit porte un doublet libre d'électrons ρ ou un doublet d'électrons π, ou présente une orbite vacante. Si cet effet est permanent, on l'appelle l'effet Mésomère (M), s'il se manifeste uniquement sous l'effet d'un champ extérieur, c'est l'effet Electromère (E). Ils sont de signe positif s'ils diminuent la densité électronique et de signe négatif s'ils augmentent la densité électronique de l'atome réagissant.

Examinons maintenant l'influence de ces effets sur la densité électronique de l'oxygène d'un ion phénate diversement substitué.

L'atome d'oxygène de l'ion phénate non substitué présente une certaine densité électronique D et est fixé à un atome de carbone de densité électronique d. Si sous l'action d'un substituant, la densité électronique d augmente sur le carbone porteur de l'oxygène, la densité D augmentera aussi. Si la densité d diminue, la densité D diminuera aussi. En effet, si le carbone présente un défaut d'électrons, l'atome d'oxygène a tendance à les lui fournir et diminuera donc sa densité électronique; si au contraire, il présente un excès d'électrons, il a tendance à les repousser vers l'oxygène et à augmenter la densité électronique de ce dernier. Il suffit donc, à notre avis, d'examiner l'influence du substituant porté par le noyau benzénique sur le carbone porteur de l'oxygène phénolique pour pouvoir apprécier qualitativement la variation de la densité électronique de l'oxygène et de conclure à une augmentation ou une diminution de sa nucléophilité comparativement à l'ion phénate non substitué.

1) Substitution par un groupe méthyle, cas des crésols

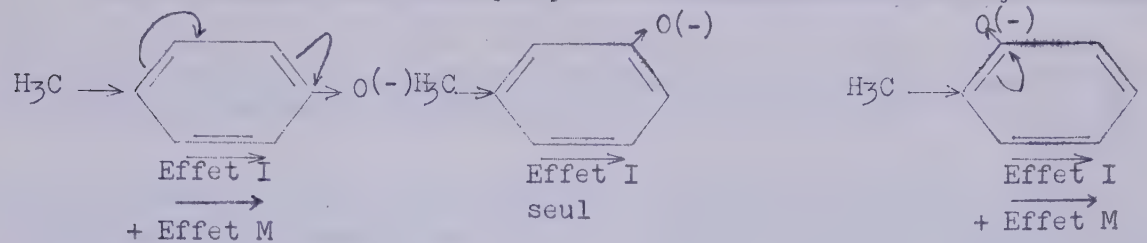
Le groupe méthyle est d'effet +I et repousse les électrons. Tous les carbones du noyau benzénique auront donc une densité électronique plus élevée que dans le benzène. Mais on admet en plus un déplacement électronique provoqué par un effet électromère par l'intermédiaire des doubles liaisons du noyau benzénique, ce qui a pour effet de négativer plus particulièrement les carbones en o et p du groupe méthyle. Ceci peut se schématiser de la façon suivante :



(on a été contraint d'introduire l'effet électromère pour expliquer l'activation des positions ortho et para).

En somme tous les carbones du noyau benzénique sont négativés mais plus particulièrement ceux en ortho ou para du groupe méthyle. Si un atome d'oxygène est fixé sur l'un des carbones du noyau, sa densité électronique sera plus forte que celle de l'oxygène fixé sur un noyau non substitué. La nucléophilité d'un phénate substitué par un groupe méthyle sera donc plus prononcée que la nucléophilité d'un phénate non substitué. Par conséquent, une réaction avec un corps électrophile, en l'occurence le trifluorchloréthène, sera facilitée.

Le déplacement électronique peut se schématiser de la façon suivante :



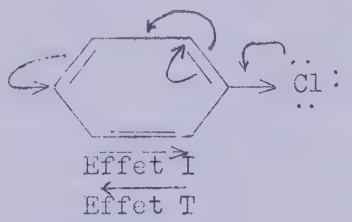
2) Cas des xylénols

Si deux groupes méthyle sont fixés sur le noyau benzénique, les effets de polarisation seront encore plus marqués que dans le cas des crésols. Il en sera donc de même pour la nucléophilité. La nucléophilité augmente donc en passant du phénol aux crésols, puis aux xylénols.

D phénol < D crésols < D xylénols

3) Cas des chlorophénols

Un atome de chlore est un attracteur d'électrons, c'est-à-dire d'effet -I, mais présente grâce à son doublet électronique libre, un effet + T qui se propage en sens contraire par l'intermédiaire du noyau benzénique. L'effet -I a tendance à diminuer la densité électronique des carbones du noyau alors que l'effet + T a tendance à augmenter cette densité électronique selon le schéma :



Dans le cas du chlore, l'effet I est nettement supérieur à l'effet T qui ne se fait d'ailleurs sentir qu'en position ortho et para, et en définitive, les carbones du noyau auront une densité électronique inférieure à la densité électronique des carbones fixés sur un noyau benzénique non substitué. Si un atome d'oxygène est fixé sur le noyau d'un chlorobenzène sa densité électronique, et par conséquent sa nucléophilité, sera inférieure à celle présentée par un atome d'oxygène fixé sur un noyau benzénique non substitué. D'où :

nucléophilité phénol > nucléophilité chlorophénol

Si le nombre d'atomes de chlore fixés au noyau augmente, les effets de polarisation augmentent et la nucléophilité d'un polychlorophénol sera donc moindre que la nucléophilité d'un monochlorophénol.

Nous avons donc dans l'ordre de la nucléophilité croissante :

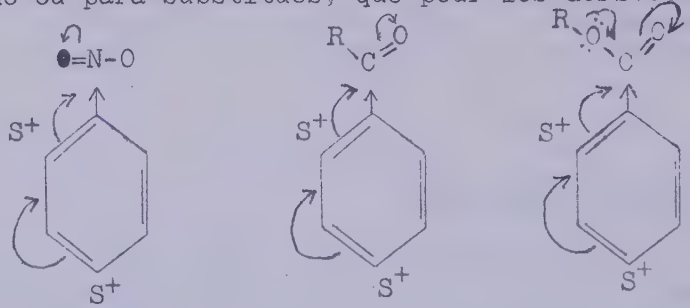
xylénols > crésols > phénol > monochlorophénol > dichlorophénols > trichlorophénols etc...

4) Cas des hydroxyacétophénones, nitrophénols, esters des acides hydroxybenzoïques, hydroxybenzaldéhydes

Tous ces groupes, par leur poids, sont attracteurs d'électrons, c'est-à-dire d'effet -I. Ils ont donc tendance à attirer les électrons vers eux et par conséquent à diminuer la densité électronique des carbones du noyau benzénique.

A cet effet de polarisation induite s'ajoute l'effet isomère, qui lui aussi, provoque un afflux d'électrons vers le substituant, en désactivant principalement les positions ortho et para. Dans tous les cas, un atome d'oxygène fixé sur un carbone d'un noyau benzénique de ces dérivés, présentera une densité électronique moindre que dans le cas du phénol, et ceci sera plus marqué pour les dérivés ortho ou para-substitués, que pour les dérivés méta-substitués.

effet T ↑ effet I ↑



En somme, nous pouvons classer les phénates en deux catégories, en fonction de la densité électronique, ou de la nucléophilité de l'atome d'oxygène :

1) les phénates plus nucléophiles que le phénol et qui réagiront donc plus facilement. Ce sont : les xylénols et les crésols.

2) les phénates moins nucléophiles que le phénol, et qui réagiront donc plus difficilement.

Ce sont : les halogénophénols
les nitrophénols
les aldéhydes-et cétones-phénols
les esters et acides hydroxybenzoïques.

Par les raisonnements effectués plus haut, il n'est pas possible de classer exactement les phénols dans l'ordre de leur nucléophilité. En effet, ces raisonnements ne sont que d'ordre qualitatif, car on ne connait ni l'importance exacte des effets I_S et M, et encore moins l'importance des effets I_d et E. De plus, on ne tient pas compte de la différence de stabilité amenée par la résonance entre l'ion phénate libre et l'ion phénate combiné.

Reprenons la définition de la nucléophilité : la nucléophilité est l'affinité que présente un atome ou groupe d'atomes d'une molécule pour un noyau atomique. Le cation hydrogène représente exactement le noyau atomique. Par conséquent, l'aptitude plus ou moins grande qu'a un anion phénate à retenir un cation hydrogène est une mesure de la nucléophilité de cet anion. Plus un acide est dissocié, moins la base conjuguée est nucléophile car son aptitude

à fixer le proton est plus faible. La mesure du pH est une mesure intrinsèque de la force d'un acide, c'est-à-dire de sa tendance à relâcher ou à fixer un proton, en d'autres mots, de la nucléophilité de son anion.

Ceci n'est valable que si l'ordre des acidités d'une série d'acides, ne subit aucune variation dans les différents solvants.

Par des considérations théoriques, BJERUM & LARSON (79), ainsi que BRÖNSTED (80), montrent que les forces des acides d'un même type sont dans le même ordre dans différents solvants à condition qu'il n'intervienne pas de réactions secondaires de nature purement chimique. Ceci justifie l'utilisation de la constante de dissociation mesurée dans l'eau, pour classer les phénols dans l'ordre de la nucléophilité de leurs anions, cet ordre restant le même dans différents solvants. Il est connu que certains acides organiques ne présentent pas le même ordre d'acidité dans tous les solvants, mais en regard du grand nombre de cas où cet ordre est respecté, pour des acides de même type, ces cas peuvent être considérés comme des exceptions dues à une interaction chimique ou à une erreur de mesure (81) (82) (83) (84) (85)(86)(87).

L'avantage d'exprimer la nucléophilité des phénols par leur constante de dissociation consiste dans le fait suivant : il n'est pas nécessaire d'examiner l'influence des divers substituants sur la densité électronique de l'atome d'oxygène de l'ion phénate en séparant effet inductif et mésomère. De plus, la constante de dissociation tient aussi compte des différences d'énergie de résonance entre l'anion libre et l'anion combiné. La constante de dissociation donne donc une idée plus précise de la nucléophilité de l'anion que les considérations théoriques, car elle est la résultante directe et mesurable des effets inductifs, tautomères et de résonance. Lors de la réaction d'addition des phénols au trifluorchloréthène, l'anion phénate présentant la plus grande nucléophilité, réagira le plus facilement, c'est-à-dire l'anion phénate issu d'un phénol peu acide. C'est effectivement ce que nous avons constaté lors de nos essais décrits précédemment. Pour vérifier cette théorie, nous avons engagé dans la réaction d'addition le para (diméthylamino) phénol, dont l'effet +T très prononcé et nettement supérieur à l'effet -I du reste diméthylamino, donne à l'atome d'oxygène une forte densité électronique. Nous avons constaté que la durée de réaction était de l'ordre de 5 minutes. Ce produit tout en portant un substituant assez lourd, réagit donc en accord avec nos prévisions, aussi rapidement que les crésols, grâce à sa faible acidité.

Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement de 71 %, le para (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) diméthylaminobenzène :

dont les critères sont :

Eb : 142°/15 mm F : 39-40°

Analyses :	% Cl calculé	: 14,02	% Cl dosé	:	14,05
	% N calculé	: 5,53	% N dosé	:	5,50

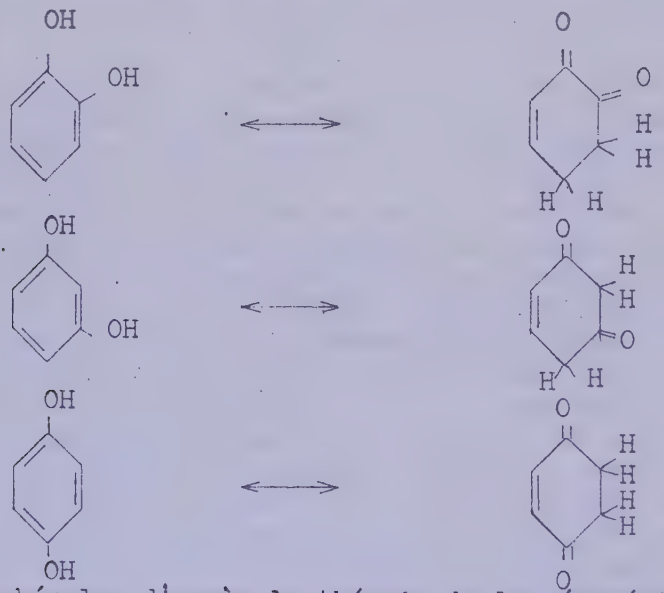
EXPLICATION DE QUELQUES CAS PARTICULIERS

1) Résorcine et homologues

La résorcine est un diphénol peu acide, dont le phénate de potassium est totalement soluble dans l'acétone. Elle devrait donc, selon la théorie émise précédemment, réagir en l'espace d'une heure. Même ses homologues, la pyrocatéchine et l'hydroquinone, dont les phénates ne sont que partiellement solubles, réagissent plus vite qu'elle. Ces différences de réactivité ne sont donc plus uniquement fonction de l'acidité du phénol engagé et de sa solubilité. On peut expliquer ce fait, en considérant la structure électronique réelle de l'ion résorcinate.

Il a été montré que la résorcine peut réagir soit sous la forme diphénolique, soit sous la forme dicétonique. Il en est de même, mais d'une manière moins prononcée pour l'hydroquinone. La pyrocatéchine n'a pas donné de réaction sous forme dicétonique.

Pour ces diphénols, nous pouvons écrire deux formules mésomères principales :



Ces diphénols, d'après la théorie de la mésomérie, n'ont en réalité ni la structure diphénolique, ni la structure dicétonique, mais présentent une répartition électronique qui les place dans un état intermédiaire entre ces deux formes extrêmes. Leur ressemblance plus ou moins prononcée avec l'une ou l'autre de ces structures et par conséquent leur comportement chimique, sera conditionné par la stabilité plus ou moins grande des formes extrêmes.

Les formes diphénoliques sont stabilisées par l'énergie de résonance de leur structure benzénique. Cette énergie peut être considérée comme étant la même pour les trois diphénols.

Pour les formes dicétoniques, il est bien connu qu'une dicétone β est plus stable qu'une dicétone γ et nettement plus stable qu'une dicétone α où les deux groupes carbonyle se repoussent. Par conséquent, la forme dicétonique de la résorcine sera plus stable que la forme dicétonique de l'hydroquinone et nettement plus stable que la forme diéctonique de la pyrocatéchine.

De l'examen de la stabilité des formes extrêmes des diphénols, il résulte que l'influence de la forme dicétonique sur leur comportement chimique sera plus prononcée dans le cas de la résorcine que dans le cas de l'hydroquinone ou de la pyrocatéchine.

La réaction d'addition d'un diphénol au trifluorchloréthène se fait sous la forme diphénolique, car on obtient un éther. Par conséquent si un dérivé phénolique a une tendance assez marquée pour exister sous une forme autre que la forme hydroxylée, la réaction sera rendue plus difficile.

La réactivité des diphénols sera donc moindre que la réactivité du phénol et elle ira en décroissant en passant de la pyrocatéchine à l'hydroquinone, puis à la résorcine. C'est effectivement ce que nous avons constaté.

Pour vérifier ce fait, nous avons essayé d'additionner le trifluorchloréthène à la phloroglucine. Malgré un chauffage très long (150 heures), à une température élevée (160-180°), nous avons retrouvé les réactifs de départ inchangés.

2) Impossibilité d'obtention d'un éther monotrifluorchloréthoxylé à partir des dihydroxybenzènes

A partir des diphénols, comme à partir des dihydroxynaphtalènes, il n'est pas possible, même en engageant un défaut de trifluorchloréthène, d'isoler un produit monotrifluorchloréthoxylé. On obtient toujours le diéther.

Examinons le cas de la pyrocatéchine. La durée de réaction de ce diphénol est de deux heures. Le gaiacol, qui est le dérivé monoéthoxylé de la pyrocatéchine, réagit en l'espace de 10 minutes. Supposons donc qu'il se soit formé le dérivé monotrifluorchloréthoxylé de la pyrocatéchine. Ce dérivé, par analogie avec le gaiacol, réagira donc en l'espace de quelques minutes pour fournir le diéther. Il se forme donc préférentiellement le dérivé di (trifluorchloréthoxylé) à partir de la pyrocatéchine.

La différence de réactivité entre la pyrocatéchine et le gaicol ne peut s'expliquer par une différence d'acidité, car ces deux produits ont des constantes de dissociation du même ordre de grandeur. Il y a donc un autre facteur qui intervient.

Comme nous l'avons déjà dit, l'état réel d'un diphénol est intermédiaire entre la structure dihydroxylée et la structure dicétonique.

Pour un dérivé monoéther-monohydroxylé, il n'est plus possible de concevoir une forme dicétonique et un tel corps se trouvera exclusivement sous la forme monohydroxylée. Par conséquent, le dérivé monoadditionné de la pyrocatéchine, réagira plus facilement que la pyrocatéchine elle-même.

Le même raisonnement peut se faire pour les autres diphénols.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Nous espérons avoir mis en évidence dans ce chapitre les différents facteurs qui influencent la vitesse de réaction d'un phénol avec le trifluorchloréthène, et avoir expliqué, tout au moins qualitativement , les faits constatés.

En résumé, nous avons constaté la nécessité :

- d'un solvant dissolvant le sel de potassium du phénol engagé, ainsi que le trifluorchloréthène,

- d'une pression suffisamment élevée de manière à augmenter la quantité de trifluorchloréthène en solution dans le milieu réactionnel,

- d'un catalyseur alcalin capable de provoquer la formation d'ions phénates,

- d'une température suffisamment élevée,

Nous avons pu montrer en outre que :

- la vitesse de réaction des monophénols était fonction de l'acidité du phénol engagé, les plus acides réagissant le plus difficilement,

- la vitesse de réaction des diphénols dépendait en plus de la stabilité de la forme extrême dicétonique; l'augmentation de cette stabilité se traduisant par une diminution de réactivité.

°

° °

R E S U M E

Le présent travail a abouti aux résultats suivants :

1) La formation d'éthers trifluorchloréthylés par addition de dérivés porteurs de groupes hydroxyles ou sulfhydriles au $CF_2 = CFCl$ a été étendue à un certain nombre de phénols, de naphtols et de thiols diversement substitués. C'est par cette voie qu'ont été préparés les trifluorchloréthyléthers du thymol, de l'eugénol, du bis hydroxy 4 phénylpropane, de l'hydroxy 8 quinoléine, de l'α naphtol, de l'amino 5 et de l'amino 7 naphtol 1, du dihydroxy 2-7 naphtalène, des ortho, méta et para hydroxybenzaldéhydes, de la vanilline, des ortho et para hydroxyacétophénones, de la para benzophénone des esters éthyliques des trois acides hydroxybenzoïques, de la salicylamide, de la salicylanilide, du salicylate de méthyle, de l'hydroxy 2 naphtoate 3 d'éthyle, ainsi que des ortho et para nitrothiophénols et du thiosalicylate de méthyle.

Par hydrolyse des esters ou amides des acides porteurs d'un reste trifluorchloréthoxy, nous avons obtenu les acides correspondants qui deviennent ainsi facilement accessibles.

2) La chloruration à chaud des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes fournit le dérivé chlorométhylé attendu, mais en mélange avec des dérivés mono et polychlorés en chaîne. Par action du pentachlorure de phosphore sur les alcools (trifluorchloréthoxy) benzyliques, le dérivé chlorométhylé attendu a pu être isolé à l'état pur.

3) Les(trifluorchloréthoxy) acétophénones réduites par le zinc amalgamé fournissent l'hydrocarbure correspondant; réduites par le magnésium en milieu alcoolique, l'alcool secondaire. Par réaction avec le bromure d'éthylmagnésium, les (trifluorchloréthoxy) acétophénones fournissent l'alcool tertiaire, alors que la para (trifluorchloréthoxy) benzophénone fournit le dérivé non saturé de deshydratation. Par oxydation permanganique à froid de l'orthotrifluorchloréthoxyacétophénone, il se forme l'acide (trifluorchloréthoxy) phénylglyoxylique par oxydation du reste méthyle alors que le dérivé para se coupe et fournit l'acide para (trifluorchloréthoxy) benzoïque. Les mêmes acétophénones se condensent par le CH_3 avec le benzaldéhyde en cétones non saturées correspondantes.

4) Les ortho, méta et para trifluorchloréthoxybenzaldéhydes ont fourni par réaction avec le bromure de Phénylmagnésium les alcools secondaires correspondants, et par réaction de Cannizaro, les alcools primaires et les acides attendus; ces derniers s'obtiennent également par oxydation permanganique et sont identiques à ceux préparés par d'autres voies.

5) Des essais systématiques sur la réaction d'addition des phénols au trifluorchloréthène ont permis de préciser les meilleures conditions de rendement (catalyseur alcalin fort (KOH), milieu acétonique, travail en autoclave à température supérieure à 60°). D'autre part, la vitesse de réaction est fonction des solubilités des phénates de potassium engagés et du trifluorchloréthène dans l'acétone et en relation avec l'acidité des phénols, les moins acides réagissant le plus facilement. Nous avons proposé une explication de ces faits par l'intermédiaire des théories électroniques de l'école anglaise.

B I B L I O G R A P H I E

1) A. LAPWORTH	Nature 1925 115 625
2) A. Mc KENZIE	Proc. Chem. Soc. 1911 27 150 J. Chem. Soc. 1912 101 1196
3) P.F. FRANKLAND	J. Chem. Soc. 1912 101 673
4) R.G.W. NORISH	J. Chem. Soc. 1923 123 3006
5) C.K. INGOLD	Structure and Mechanism in Org. Chem.Cornell Uni.Press. New-York 1953
6) D.E. HANFORD, G.W. RIGBY	Du PONT de NEMOURS USP 2 409 274 15 Oct.1946/C.A.1947 41 982
7) E.G. LOCKE, W.R. BRODE & A.L.HENNE	Jour. Am. Chem. Soc. 1934 56 1726
8) H.S. BOOTH, P.E. BURCHFIELD & COLL.	J. Am. Chem. Soc. 1933 55 2231
9) W.T. MILLER, A.L.DITTMANN & COLL.	Ind. Eng. Chem. 1947 39 333-337
10) A.F. BENNING (Kinetic)	USP 2 401 897 16/6/46 C.A. 1946 40 5066
11) E.A. BALMORE, W.M. EWALT et R.H. WOJCIK	Ind. Eng. Chem. 1947 39 339
12) C.W. HUSKINS, P. TARRANT	Ind. Eng. Chem. 1951 43 1253
13) J.R. LACHER, K.R. LEA & C.H. WALDEN	Jour. Am. Chem. Soc. 1950 72 3231
14) H.S. BOOTH, E.M. BIXLY & J.B.Mc KELVEY	Jour. Am. Chem. Soc. 1933 55 2231
15) A.L. HENNE, R.P. RUH	Jour. Am. Chem. Soc. 1948 70 1025
16) C.P. CARPENTER	J. Ind. Hyg. Tox. 1949 31 343
17) A.F. BENNING (Kinetic)	USP 2 426 172 1947 C.A. 1948 42 198
18) J.R. LACHER, R.E. SCRUBY & J.D.PARK	Jour. Am. Chem. Soc. 1949 71 1797
19) R.N. HAZELDINE	J. Chem. Soc. 1952 4423
20) J.D. PARK, M.L. SHARRAH & J.R.LACHER	Jour.Am.Chem. Soc. 1949 71 2337
21) R.N. HAZELDINE	J. Chem. Soc; 1950 2789 & 3037
22) J.T. BARR, J.D. GIBSON & R.M.IAFFERTY	Jour. Am. Chem. Soc.1951 73 [illegible]
23) G.W. RIGBY	USP 2 409 315 (194 C.A. 1947 41 987
24) G.W. RIGBY	B.P. 607 103 (1948) C.A. 1949 43 1444

25) K.E. RAPP, R.L. PRUETT J.T. BARR & COLL. — Jour. Am. Chem. Soc.(1950) 72 3642

26) A.L. HENNE, R.P. RUH — Jour. Am. Chem. Soc. 1947 69 279

27) R.L. PRUETT, J.T. BARR & COLL. — Jour. Am. Chem. Soc. 1950 72 3646

28) M.W. BUXTON, M. STACEY & COLL. — J. Chem. Soc. 1952 3830

29) A.L. BARNEY, T.L. GRAINS — J. Am. Chem. Soc. 1950 72 3193

30) D.D. COFFMANN — Jour. Am. Chem. Soc. 1949 71 490

31) W.T. MILLER, E.W. FARGER P.H. GRISWALD — J. Am. Chem. Soc. 1948 70 431

32) J.D. PARK, D.K. VAIL, K.R. LEA J.R. LACHER — J. Am. Chem. Soc. 1948 70 1550

33) J.A. YOUNG, P. TARRANT — Jour. Am. Chem. Soc. 1949 71 2432

34) J.D. PARK, M. L. SHARRAH J.R. LACHER — Jour. Am. Chem. Soc. 1949 71 2337

35) J.T. BARR, K.E. RAPP, R.L. PRUETT — Jour. Am. Chem. Soc. 1950 72 4480

36) J.D. PARK, M. L. SHARRAH W.H. BREEN, J.R. LACHER — J. Am. Chem. Soc. 1951 73 1329

37) P. TARRANT, H.C. BROWN — Jour. Am. Chem. Soc. 1951 73 1781

38) P. TARRANT, H.C. BROWN — Jour. Am. Chem. Soc. 1951 73 5831

39) K.E. RAPP, J.T. BARR, R.L. PRUETT & COLL. — J. Am. Chem. Soc. 1952 74 749

40) J.D. PARK, D.M. GRIFFIN, J.R. LACHER — Jour. Am. Chem. Soc. 1952 74 2292

41) J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER — Résumé des communications au 14e Congrès International de Chimie ZURICH 1955 p.323

42) I.L. KNUAYANTS & A.V. FOKIN — Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk 1952 261/7 C.A. 1953 47 3221

43) J. LICHTENBERGER & A.M. GEYER — Thèse GEYER STRASBOURG 1955

44) K.W. ROSENMUND, W. SCHNURR — Lieb. Ann. 1928 460 88

45) K. Von AUWERS, W. MAUSS — Lieb. Ann. 1928 464 274
Lieb. Ann. 1928 464 293

46) J.J. BLANKSMA — Chem. Zentr. Blt 1901 I 1363
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 1901 20 121-40

47) H. LECHER, K. SIMON — Ber. Dtsch. Chem.Ges.1922 55 2426

48) FIERZ DAVID — Farbenchemie p. 267

49) M. GLASSZ — Ber. Dtsch. Chem. Ges.1912 45 2427

50) P.G. HARVEY, F. SMITH, M. STACEY, J.C. TATLOR — J. Appl. Chem. 1954 4 319

51) G.V. ASOLKAR, P.C. GUHA — J. Indian. Chem. Soc. 1946 23 47
C.A. 1946 40 5406

52) H.J. BARBER & COLL. — J. Appl. Chem. 1953 3 253, 259, 266, 408, 416, 419

53) K.E. RAPP & COLL. — Jour. Am. Chem. Soc. 1954 76 1387

54) E. CLEMMENSEN — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1913 46 1838

55) E. CLEMMENSEN — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1914 47 51

56) E. CLEMMENSEN — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1914 47 681

57) DARZENS — C.R. 1904 139 868

58) T.B. JOHNSON, W.W. HODGE — J. Am. Chem. Soc. 1913 35 1014

59) A. KLAGES, P. ALLENDORF — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1898 31 1003

60) A. KLAGES, P. ALLENDORF — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1902 35 2245

61) J. WISLICENIUS — Lieb. Ann. 1883 219 309

62) R. MOHLAU, V. KLOPFER — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1899 32 2148

63) A. ECKERT, R. POLLAK — Monatsb. für Chemie 1917 38 11

64) L. ZECHMEISTER, P. ROM — Lieb. Ann. 1929 468 125

65) A. KLAGES — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1902 35 3508

66) A. KLAGES — Ber. Dtsch. Chem. Ges 1904 37 3997

67) C. HELL, H. STOCKMAYER — Ber. Dtsch. Chem. Ges 1904 37 225 et 1429

68) BUSIGNIES — C.R. 1910 151 516

69) A. KLAGES — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1902 35 2641

70) K. BUCHKA — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1887 20 286

71) A. PETER — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1885 18 539

72) Ad. CLAUSS — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1886 19 230

73) Ad. CLAUSS & COLL. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1885 18 1856

74) Ad. CLAUSS & COLL. — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1886 19 3182

75) K. BUCHKA — Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1887 20 386

76) C. GLUKSMANN — Monatsh. für Chemie 1890 11 248

77) J. BOURGAULT — C.R. 1901 132 783

78) C.K. INGOLD — Jour. Chem. Soc. 1933 1120

79) N. BJERUM & E. LARSON — Z. Phys. Chem. 1927 127 358

80) J.W. BRONSTED — Z. Phys. Chem. 1934 169 52

81) L. MICHAELIS, M. MIZUTANI — Z. Phys. Chem. 1925 116 135

82) R. KUHN, A. WASSERMANN — Helv. Chim. Acta 1928 11 3

83) J.D. HALFORD — Jour. Am. Chem. Soc. 1931 53 2944

84) N.F. HALL — Jour. Am. Chem. Soc. 1930 52 5115

85) N.F. HALL, M.R. SPINKLE — Jour. Am. Chem. Soc. 1932 54 3469

86) V.K. LA MER, H.C. DOWNES — Jour. Am. Chem. Soc. 1933 55 1840

87) L.D. GOODHUE, R.M. HIXON — Jour. Am. Chem. Soc. 1934 56 1329

TABLE des MATIERES

INTRODUCTION 1

GENERALITES 7

A) Description du trifluorchloréthène et rappel des principales réactions effectuées sur ce produit 7

B) Historique de la préparation des éthers fluorés 11

CHAPITRE PREMIER

- PARTIE THEORIQUE - 13

A) Généralités 13

B) Addition du trifluorchloréthène à des dérivés hydroxylés diversement substitués 15

I - Action du trifluorchloréthène sur des dérivés monohydroxylés dans diverses séries 15

II - Action du trifluorchloréthène sur les aminohydroxy-naphtalènes et un dihydroxynaphtalène 15

III - Action du trifluorchloréthène sur les cétones-phénols 16

IV - Action du trifluorchloréthène sur les aldéhydes-phénols 17

V - Action du trifluorchloréthène sur les dérivés des acides hydroxybenzoïques 18

VI - Action du trifluorchloréthène sur certains thiols substitués 19

- PARTIE EXPERIMENTALE - 20

A) Description du mode opératoire 20

B) Préparation des éthers trifluorchloréthoxylés du thymol, de l'eugénol, de l'α naphtol, de la 8 hydroxyquinoléine et du $\beta\beta$ (parahydroxydiphényl) propane 21

C) Préparation des éthers trifluorchloréthoxylés du 2-7 dihydroxynaphtalène, du 5 amino 1 hydroxynaphtalène et du 7 amino 1 hydroxynaphtalène. Préparation de colorants azoïques 25

D) Addition des ortho et parahydroxyacétophénones et de la parabenzophénone 28

E) Addition des ortho, méta et parahydroxybenzaldéhydes et de la vanilline 32

F) Addition des dérivés des acides hydroxybenzoïques. Passage aux acides. Addition au hydroxy 2 naphtoate 3 d'éthyle 37

G) Addition des sulfhydrilenitrobenzènes et du thiosalicylate de méthyle 43

Considérations sur les éthers trifluorchloréthylés 47

1) Constantes physiques 47

2) Odeur 47

3) Réfraction atomique du fluor 48

CHAPITRE II

- PARTIE THEORIQUE - 49

1) Introduction 49

2) Rappel sur la chloruration des chaînes latérales et sur le comportement des dérivés trifluorchloréthylés lors des opérations de chloruration 49

3) Chloruration des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes 51

4) Traitement par la soude des fractions riches en (trifluorchloréthoxy) chlorométhylbenzènes 52

5) Préparation des (trifluorchloréthoxy) monochlorométhylbenzènes à partir des alcools (trifluorchloréthoxy) benzyliques 54

6) Conclusion 55

7) Essais d'obtention de nitriles à partir des dérivés chlorés obtenus précédemment 55

- PARTIE EXPERIMENTALE - 56

I - Chloruration des (trifluorchloréthoxy) méthylbenzènes 56

II - Action de la soude alcoolique sur les produits résultant de la chloruration précédente 61

III - Préparation des (trifluorchloréthoxy) monochlorométhylbenzènes à partir des alcools (trifluorchloréthoxy) benzyliques 65

C H A P I T R E I I I

Etude des propriétés chimiques des ortho et para (trifluoro 1-1-2 chloro 2 éthoxy) acétophénones 68

I - Action des agents réducteurs 68

- PARTIE THEORIQUE -

1) Généralités 68

2) Réduction des ortho et para trifluorchloréthoxy-acétophénones 69

- PARTIE EXPERIMENTALE -

1) Réduction en carbinol 71

A) par le sodium 71
B) par le magnésium 73

2) Réduction en carbure 75

II - Action du bromure d'éthylmagnésium sur les ortho et para trifluorchloréthoxyacétophénones et sur la para trifluor-chloréthoxybenzophénone 77

- PARTIE THEORIQUE - 77

- PARTIE EXPERIMENTALE - 78

III - Oxydation des trifluorchloréthoxyacétophénones par le permanganate alcalin 81

- PARTIE THEORIQUE - 81

- PARTIE EXPERIMENTALE - 84

IV - Condensation de trifluorchloréthoxyacétophénones avec le benzaldéhyde 86

- PARTIE THEORIQUE - 86

- PARTIE EXPERIMENTALE - 87

C H A P I T R E I V

Propriétés chimiques des trifluorchloréthoxybenzaldéhydes 88

- PARTIE THEORIQUE -

1) Oxydation 88
2) Réaction de CANNIZZARO 89
3) Réaction avec le bromure d'éthylmagnésium et le bromure de phénylmagnésium 89
4) Essais de condensation benzoïnique 90

- PARTIE EXPERIMENTALE -

a) Oxydation 90
b) Réaction de CANNIZZARO 91
c) Formation d'alcools secondaires 92
d) Essais de condensation benzoïnique 95

C H A P I T R E V

Relation entre la structure des phénols et leur facilité d'addition au trifluorchloréthène 97

A) Détermination des conditions expérimentales optima pour la formation d'éthers trifluorchloréthylés 97

1) Influence de la pression 98
2) Influence du solvant 98
3) Influence du catalyseur 99
4) Influence de la température 99
Conclusion et explication des faits constatés 100

B) Influence du substituant porté par le phénol engagé et la vitesse de réaction 102

- Interprétation, par l'intermédiaire des théories électroniques de l'école anglaise du fait expérimental constaté précédemment 107
- Explication de quelques cas particuliers 112

Conclusion générale 114

Résumé des travaux effectués 115

Bibliographie 117

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données par la Faculté :

- LIAISON HYDROGENE ET SPECTRE INFRAROUGE -

Lu et approuvé :
Le Président de Thèse

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de BESANÇON